

# 1

## WESENTLICHE ERGEBNISSE AUS DEM ARW-UNTERSUCHUNGS- PROGRAMM 2021

**Michael Fleig und Finnian Freeling**

*TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe*

**Carsten K. Schmidt**

*Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V. (ARW),  
Köln*

## 1.1 Einleitung

Die Untersuchungen der Arbeitsgemeinschaften der Wasserwerke werden entlang der Rheinschiene abgesprochen, um so ein stimmiges Bild über Belastungssituationen zu erhalten und ggf. einen erforderlichen Handlungsbedarf ableiten zu können.

Dabei leisten die Mitgliedsunternehmen der ARW und der anderen Arbeitsgemeinschaften einen wesentlichen Beitrag durch Probennahme und die Untersuchungen in den eigenen Labors auf die Parameter des Untersuchungsprogramms Teil A. Diese Ergebnisse werden der ARW zur Verfügung gestellt. Die Untersuchungen nach Teil B und Teil C erfolgen in den Laboren des TZW, weshalb diese Proben monatlich bei den probenehmenden Mitgliedern abgeholt werden.

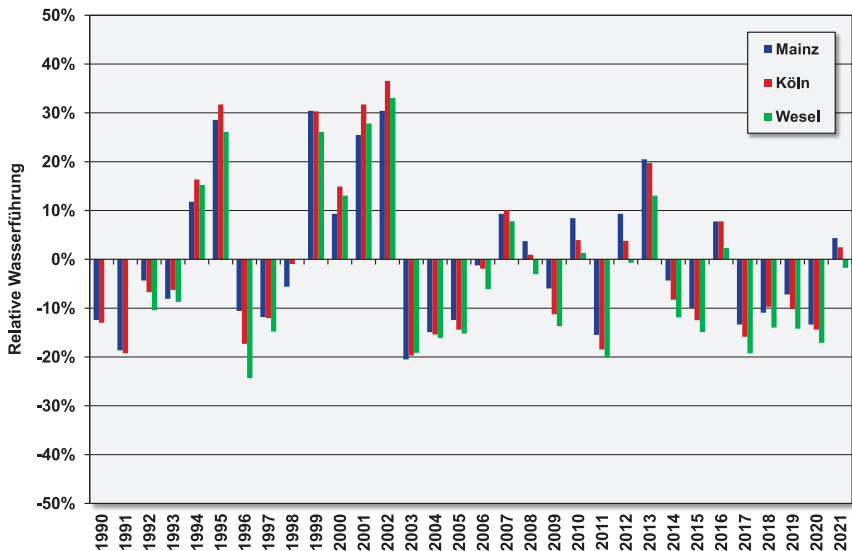
Die Untersuchungen erfolgen vor dem Hintergrund des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM) von 2020 mit dem Ziel der Überprüfung auf Einhaltung der dort festgelegten Zielwerte. Mit diesen unabhängigen physikalisch-chemischen und mikrobiologisch-hygienischen Daten kann die ARW Forderungen zur Einhaltung dieser ERM- Zielwerte belegen und mit Behörden oder Verursachern nach praktikablen Lösungen suchen. Ziel ist eine ständige Verbesserung der Gewässerbeschaffenheit. Dabei steht die Sicherung der Trinkwasserversorgung aus Oberflächengewässern und der Erhalt einer natürlichen, möglichst auskömmlichen Reinigungsleistung der Boden- und Aquiferpassage auch für kommende Generationen immer im Mittelpunkt.

Den Mitgliedswerken und ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie allen Kolleginnen und Kollegen, die am ARW-Messprogramm bei Probenahme, Bestimmung der Parameter, Dokumentation und Auswertung der Daten beteiligt waren, wird an dieser Stelle für ihre aktive Unterstützung herzlich gedankt.

## 1.2 Wasserführung des Rhein 2021

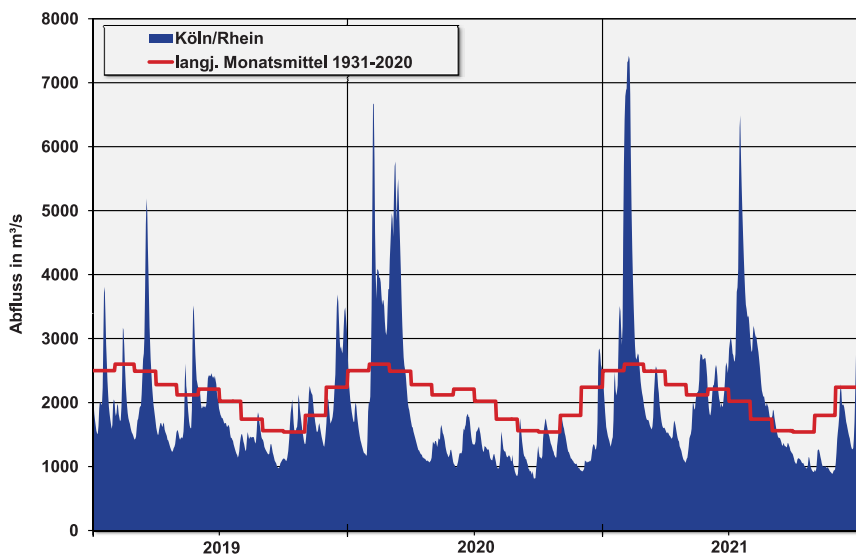
Im Jahr 2021 lag der durchschnittliche jährliche Abfluss, anders als in den vier vorangegangenen Jahren im ARW-Gebiet, in etwa in Höhe der langjährigen Wasserführungen (Bild 1.1). In der langfristigen Betrachtung fällt jedoch auf, dass seit dem Jahrhundertssommer 2003 die Jahresmittelwerte überwiegend unter dem langjährigen Vergleichswert lagen. In der Gesamtbilanz der Jahre seit 2003 wurde an der Messstelle Wesel in 11 Jahren das langjährige Mittel um mehr als

10 % unterschritten, während nur in einem Jahr eine Überschreitung um mehr als 10 % vorlag. Die langjährige mittlere Wasserführung für den Zeitraum 1951 – 2012 betrug 2.300 m³/s.

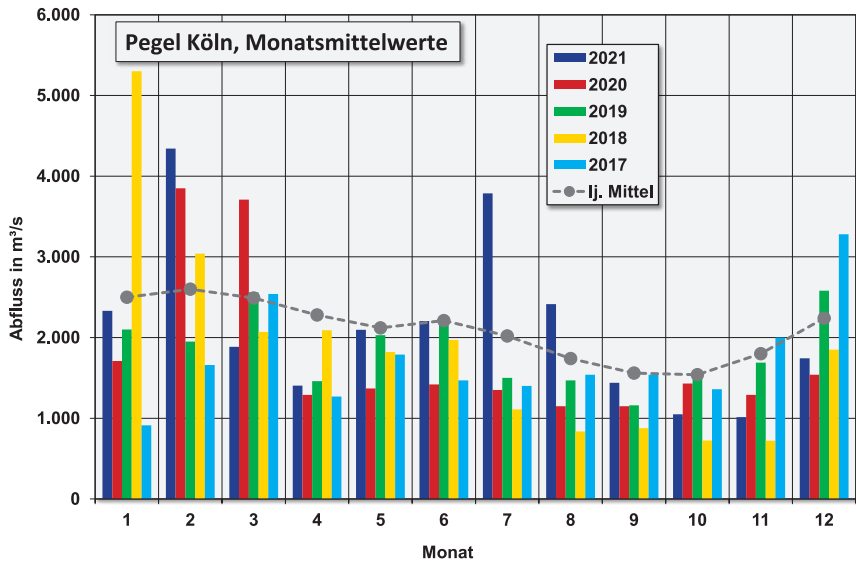


**Bild 1.1:** Prozentuale Abweichungen der mittleren Abflüsse am Rhein vom langjährigen Mittelwert (1951 – 2012) für die Jahre 1990 – 2021

Der Abfluss für die Messstelle Köln/Rhein wird in Bild 1.2 im Verhältnis zu dem langjährigen Monatsmittelwert (1931 – 2020) dargestellt. Anders als in den vorangegangenen Jahren sind in diesem verhältnismäßig „normalen“ Jahr 2021 zwei Hochwasserlagen auszumachen. Zum einen gibt es diese zu Jahresbeginn und dann wiederum eine längere zur Jahresmitte, was früher für die Abflussverhältnisse am Rhein typisch war. In den restlichen Zeiten liegen die Wasserführungen unter den langjährigen Monatsmittelwerten.



**Bild 1.2:** Abflussgangelinien an der Messstelle Köln/Rhein (2019 – 2021)



**Bild 1.3:** Monatsmittelwerte der Abflüsse 2017 – 2021 für den Pegel Köln im Vergleich zum langjährigen Monatsmittelwert 1931 – 2005

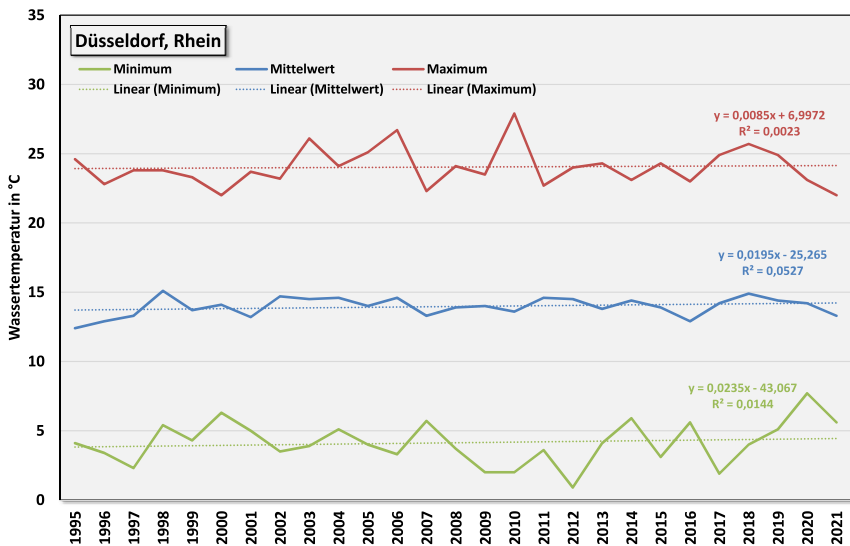
Bild 1.3 zeigt eine ergänzende Auswertung der monatlichen mittleren Abflüsse für den Pegel Köln über den Zeitraum 2017 – 2021. Auch hier sind die Hochwassersituationen 2021 im Februar und Juli/August erkennbar während in der restlichen Zeit Unterschreitungen zu sehen sind.

### 1.3 Allgemeine und anorganische Messgrößen

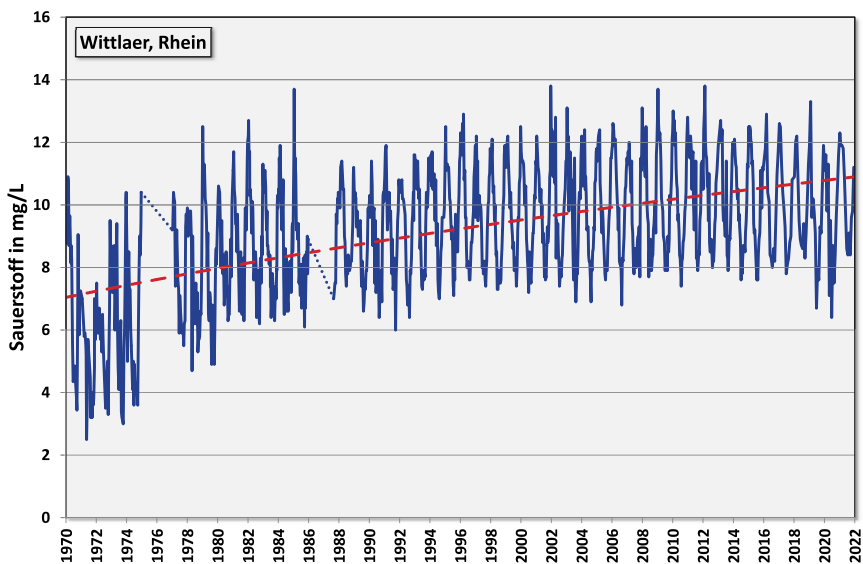
Im Rahmen von Eigenanalysen werden die vor-Ort Parameter **Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert**, die Konzentrationen von **Chlorid, Sulfat** und **Nitrat** sowie **Ammonium** durch die Mitgliedswerke der ARW bestimmt. Diese Parameter sind im ERM aufgeführt und mit Maximalwerten belegt (Ausnahmen – pH-Wert: Bereich; Sauerstoff: Minimalwert).

Die **Wassertemperaturen** im Rhein an der Messstelle Düsseldorf zeigen im Verlauf der letzten 27 Jahre (Bild 1.4) eine leicht steigende Tendenz für Minimal-, Mittel- und Maximalwerte. Die Maximalwerte halten bis auf wenige Fälle die Anforderung des ERM ein. In den letzten Jahren zeigt sich ein leichter Rückgang der Wassertemperaturen, was jedoch nicht auf die Abschaltung der großen Wärme-einleiter Kernkraftwerk Fessenheim (22.02.2020 Block I; 29.06.2020 Block II) und Kernkraftwerk Philippsburg (31.12.2019 Block 2) zurückgeführt werden kann, da die Lufttemperaturen ebenfalls einen Rückgang zeigen.

Bei den Sauerstoffgehalten an der Messstelle Wittlaer zeigte sich in den Jahren 2019 und 2020 für einige Tage im Sommer wieder eine Unterschreitung des ERM-Zielwerts von mindestens 8 mg/L. Dies wurde 2021 nicht mehr beobachtet. Im Allgemeinen scheinen sich die Sauerstoffgehalte im Bereich zwischen ca. 8 und 12 mg/L stabilisiert zu haben. Gelegentlich traten sogar höhere Werte auf. So lag 2021 das gemessene Maximum in Mainz-Kastel bei 15 mg/L.



**Bild 1.4:** Entwicklung der Wassertemperatur am Beispiel der Messstelle Düsseldorf-Flehe (1995 – 2021)



**Bild 1.5:** Sauerstoffgehalte im Rhein an der Messstelle Wittlaer (1970 – 2021)

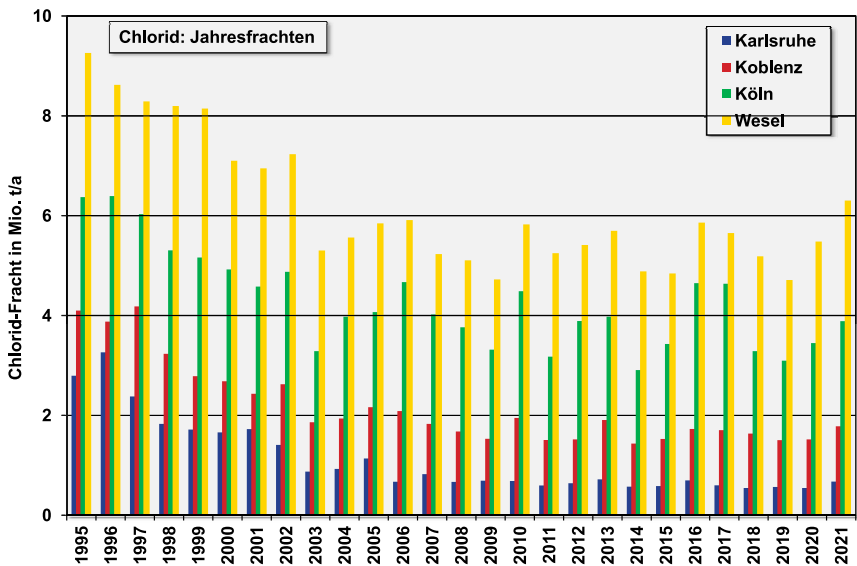
Der ERM-Zielwert von 100 mg/L für **Chlorid** wurde 2021 nur an der ARW-Messstelle Wesel nicht eingehalten (Tabelle 1.1). An allen anderen Messstellen lagen die Maximalkonzentrationen im Jahr 2021 zum Teil deutlich unterhalb dieses ERM-Zielwertes.

**Tabelle 1.1:** Mittel- und Maximalwerte der Chlorid-Konzentrationen (2017 – 2021) - Angaben in mg/L

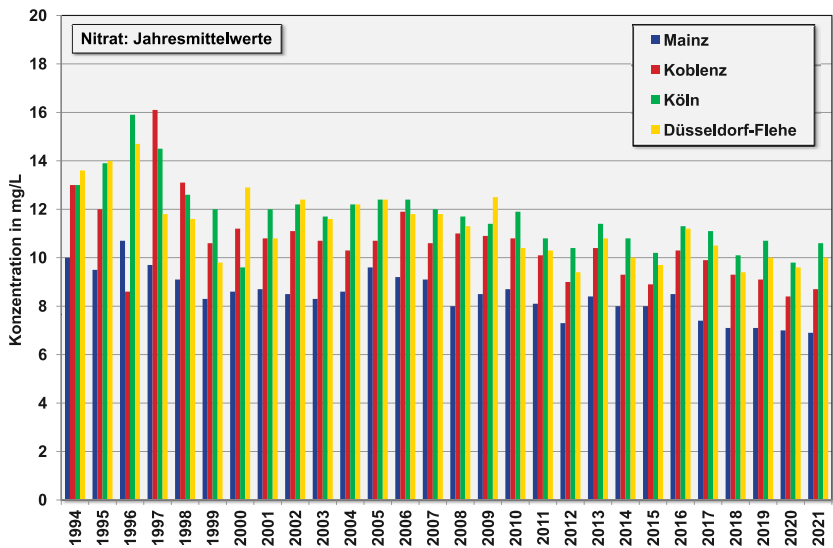
ERM-Zielwert: 100 mg/L	2017		2018		2019		2020		2021	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Biebesheim	26	34	25	34	26	34	25	43	24	34
Mainz	31	45	31	48	31	45	31	48	29	43
Wiesbaden	31	45	31	47	31	45	31	45	28	40
Koblenz	40	101	36	55	40	101	36	51	33	44
Köln	58	82	73	125	58	82	73	108	56	81
Benrath	59	77	78	118	59	77	78	88	59	85
Düsseldorf-Flehe	56	82	63	107	56	82	63	87	52	74
Wittlaer	58	78	67	111	58	78	67	87	52	73
Wesel	94	148	98	173	94	148	98	103	90	125
Frankfurt/Main	52	66	50	86	52	66	50	60	51	57
Mainz-Kastel/Mainfahne	54	80	55	92	54	80	55	-	54	66

Ergänzend werden die Chlorid-Frachten (Bild 1.6) dargestellt. Über die Mosel (Differenz auf der Rheinstrecke Koblenz - Köln) und durch Grubenwässer im Bereich des Niederrheins (Differenz auf der Rheinstrecke Köln - Wesel) werden dem Rhein derzeit die größten Frachtanteile zugeführt. Hierzu zählen unter anderem die Grubenwässer, die über die Lippe oberhalb von Wesel in den Rhein gelangen.

Die **Nitrat**-Konzentrationen liegen im Rhein seit vielen Jahren deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes von 25 mg/L (Bild 1.7). Die Mittelwerte liegen auch 2021 im Bereich von ca. 10 mg/L und bestätigen damit den beobachteten leicht fallenden Trend.



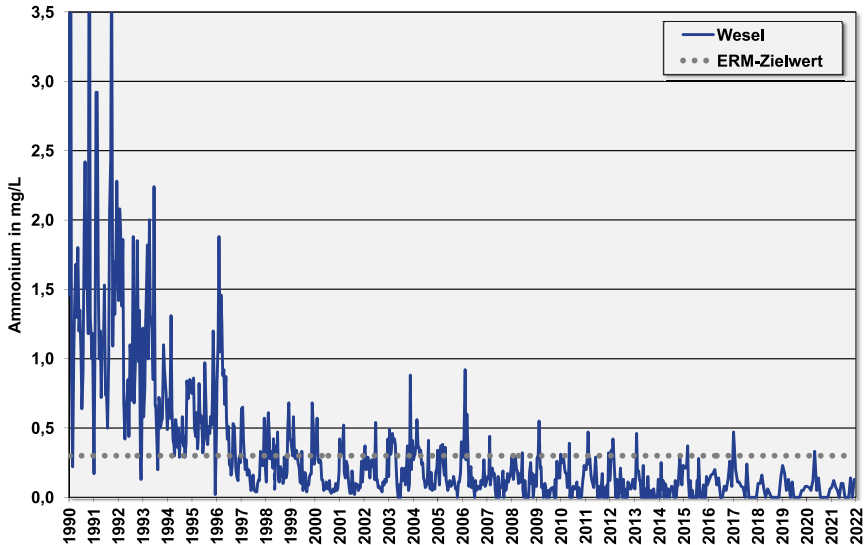
**Bild 1.6:** Chlorid-Frachten im Rhein (1995 – 2021)



**Bild 1.7:** Nitrat-Jahreswerte in Mittel- und Niederrhein (1994 – 2021)



**Ammonium** (Bild 1.8) belastet wegen der Reaktion mit Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat die Gewässer und ist daher bei der Bewertung des Gewässerzustandes wichtig. Über die letzten Jahrzehnte hinweg konnte eine erhebliche Reduzierung der Ammonium-Konzentrationen erreicht werden. Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,3 mg/L kommen nur noch gelegentlich und kurzfristig vor.



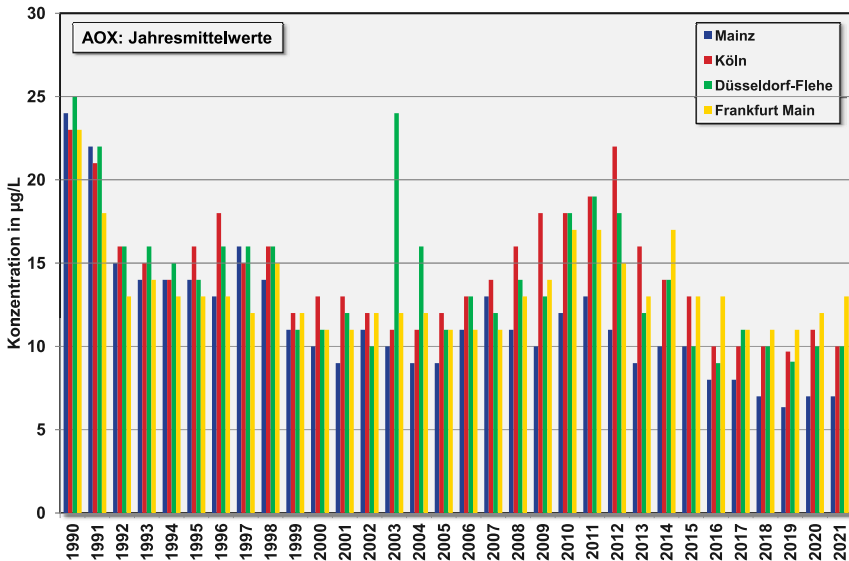
**Bild 1.8:** Ammonium-Konzentrationen an der Messstelle Wesel (1990 – 2021)

Einzelne Messdaten des Jahres 2021 der allgemeinen und anorganischen Parameter sowie für Schwermetalle und Spurenelemente sind in den Tabellenanhängen dieses Jahresberichts wiedergegeben.

## 1.4 Summarische Messgrößen

Die summarischen Parameter TOC, DOC, SAK (254), AOX und AOS sind Indikatoren der organischen Belastung von Fließgewässern. Die Parameter **TOC** und **DOC** sind mit ERM-Zielwerten von 4 mg/L (TOC) und 3 mg/L (DOC) belegt. Diese Zielwerte wurden 2021 im Untersuchungsgebiet der ARW z. T. wieder deutlich überschritten. Auch für den spektralen Adsorptionskoeffizienten (SAK 254 nm) wurden am Niederrhein durchweg Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 10 1/m festgestellt.

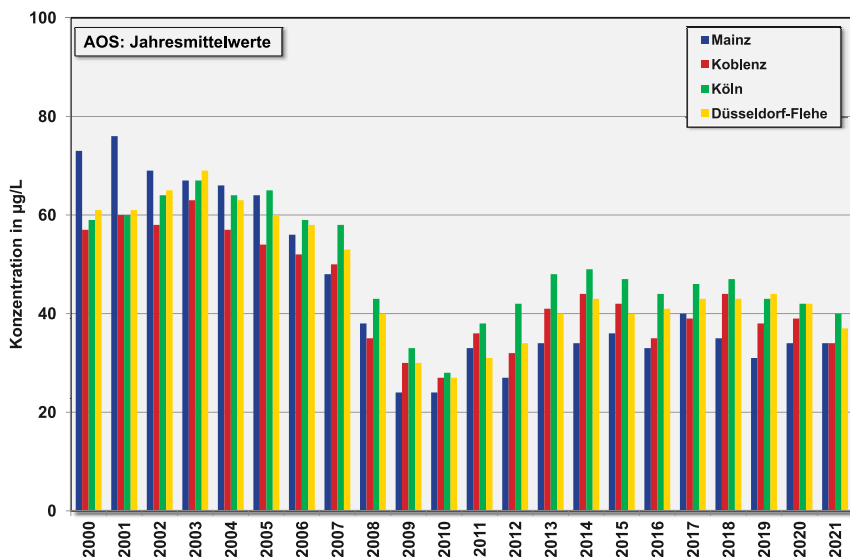
Die Summenparameter **AOX** und **AOS** zeigen anthropogene Verunreinigungen des Gewässers an. Die Anforderung des ERM liegt bei einer Einhaltung des Zielwertes von 25 µg/L für AOX und 80 µg/L für AOS. Im Jahr 2021 konnte für diese beiden Indikatorparameter keine Überschreitung der ERM-Zielwerte festgestellt werden. In den Abbildungen 1.9 für AOX und 1.10 für AOS sind die Jahresmittelwerte der beiden Parameter dargestellt.



**Bild 1.9:** AOX-Jahresmittelwerte in Mittel-, Niederrhein und Main (1990 – 2021)

Die Jahresmittelwerte für den AOX zeigen, dass sie nunmehr stabil im Bereich um 10 µg/L liegen. An der Messstelle Mainz liegen die Werte deutlich darunter. Tendenziell scheinen in den letzten fünf Jahren die Werte etwas niedriger auszufallen. Die Werte im Main bei Frankfurt liegen leicht oberhalb der Werte im Rhein bei Köln und Düsseldorf.

Die AOS-Konzentrationen, mit dem die organischen schwefelhaltigen Substanzen summarisch quantifiziert werden, stagnieren seit einigen Jahren bei etwa 40 µg/L. Erfasst wird damit jedoch nur ein Bruchteil der tatsächlich von den Gewässern transportierten anthropogen bedingten schwefelhaltigen Stoffe. Am unteren Main liegen die Werte für den AOS einleitungsbedingt deutlich höher; der ERM-Zielwert von 80 µg/L wird in 2021 jedoch eingehalten.



**Bild 1.10:** AOS-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (2000 – 2021)

## 1.5 Organische Spurenstoffe

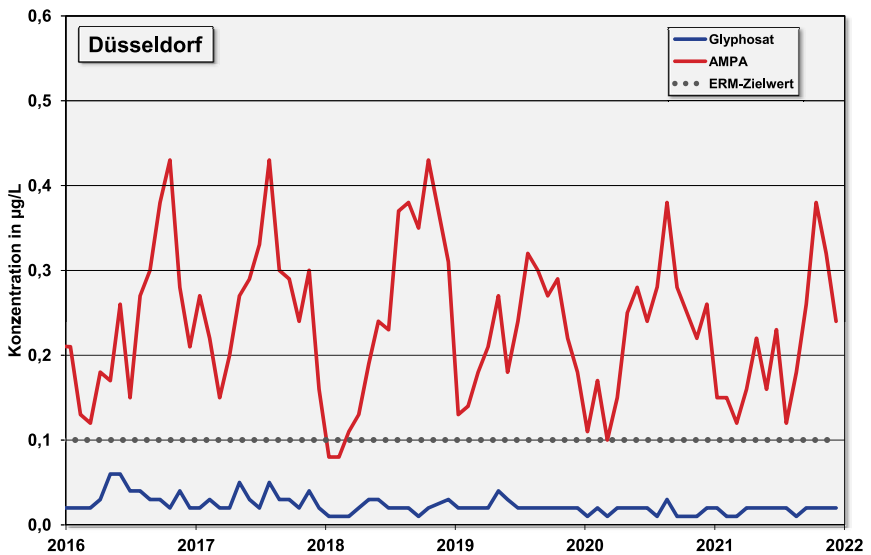
Der Rhein wird von behördlicher Seite an vielen Stellen auf ein großes Spektrum von Einzelstoffen hin untersucht, wobei die Stofflisten über die Arbeitsgruppen der IKSR abgestimmt werden. Auch das ARW-Messprogramm umfasst eine relativ große Stoffpalette mit den Schwerpunkten PSM-Wirkstoffe und Pharmazeutika. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Stoffe, die sowohl persistent als auch mobil und damit für die Trinkwassergewinnung relevant sind. Weiter von Interesse sind diejenigen Industriechemikalien, die im Einzugsgebiet in großen Mengen produziert oder verarbeitet werden sowie Stoffe, die aktuell in einer öffentlichen Diskussion stehen. Im letzteren Fall möchten die Wasserwerke mit eigenen erhobenen Daten fachlich fundiert in die Diskussion eingreifen können, um ihre Interessen zu wahren. In den letzten Jahren hat sich so der Kreis der diskutierten Stoffe um die Transformationsprodukte oder Metabolite erweitert; der Blick geht jetzt vermehrt dahin, alle Produkte einschließlich ihrer Folgeprodukte zu bewerten. Bisher sind allerdings viele dieser Folgeprodukte noch nicht ausreichend untersucht.

Pflanzenschutzmittel sind bereits seit vielen Jahren fester Bestandteil des ARW-Untersuchungsprogramms, da viele dieser Verbindungen persistent und mobil sind und so über das Grundwasser oder Uferfiltrationsstrecken ins Rohwasser eingetragen werden können. Die PSM-Wirkstoffe und ihre Metabolite sind durchgängig mit einem ERM-Zielwert von 0,1 µg/L belegt. Dieser wird mittlerweile im gesamten Untersuchungsgebiet von den meisten untersuchten Verbindungen eingehalten. Überschreitungen des ERM-Zielwertes wurden 2021 nur für einzelne Metabolite festgestellt. Die höchsten Befunde wurden dabei für AMPA, einem Metaboliten von Glyphosat, im Rhein ermittelt (Tabelle 1.2). Weitere Überschreitungen wurden nur in den Proben aus dem Main festgestellt.

**Tabelle 1.2:** Mittel- und Maximalwerte von PSM und PSM-Metaboliten in Rhein (Mainz, Köln, Düsseldorf) und Main (Frankfurt) im Jahr 2021 - Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 100 µg/L	Mainz		Köln		Düsseldorf		Frankfurt	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Glyphosat	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,06
AMPA (M)	0,12	0,24	0,23	0,45	0,21	0,38	0,35	0,54
Chlortoluron	<0,01	0,02	<0,01	0,04	<0,01	0,03	0,06	0,08
Diuron	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Isoproturon	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor-C (M)	<0,01	0,02	0,02	0,07	0,02	0,06	0,05	0,16
Metazachlor-S (M)	<0,01	0,02	0,03	0,09	0,03	0,08	0,08	0,16
Metolachlor	<0,01	0,03	<0,01	0,03	<0,01	0,03	0,02	0,11
Metolachlor-C (M)	0,02	0,04	0,02	0,08	0,02	0,07	0,03	0,10
Metolachlor-S (M)	0,02	0,06	0,04	0,09	0,03	0,08	0,05	0,10
Desphenylchloridazon (M)	0,02	0,04	0,03	0,05	0,03	0,06	0,18	0,26
Chloridazon-Methyldesphenyl	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,06	0,08
N,N-Dimethylsulfamid (M)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
Terbutylazin	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	0,03	0,05	0,37

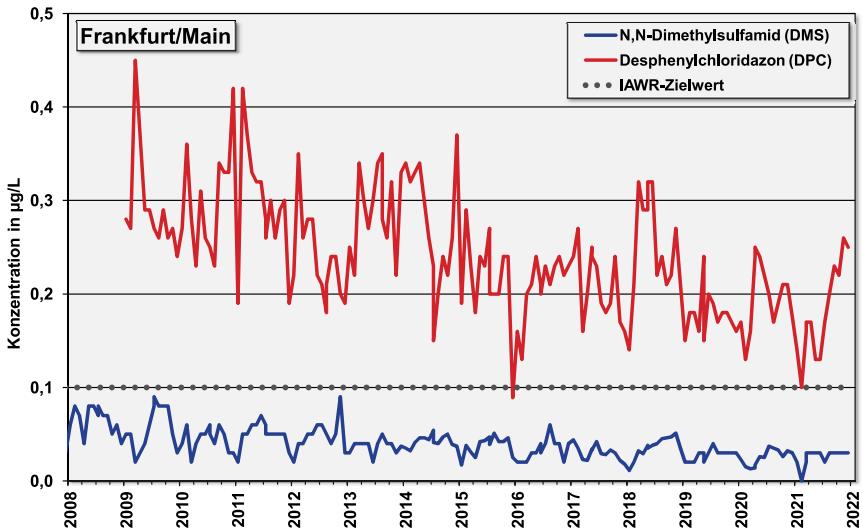
Die Genehmigung des seit 1974 in Deutschland zugelassenen Totalherbizids **Glyphosat** läuft Ende 2022 aus und nach einjähriger Übergangsphase soll die Anwendung ab 01.01.2024 vollständig verboten sein („Fünfte Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz Anwendungsverordnung“, am 25.06.2021 verabschiedet). Dieses Verbot umfasst die Anwendung auf Flächen, die der Allgemeinheit dienen sowie im Haus- und Kleingartenbereich. Ob dies sich bereits auf die Untersuchungsergebnisse 2024 auswirkt bleibt abzuwarten. Glyphosat unterschreitet den ERM-Zielwert, während dessen Metabolit **AMPA** den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L meist deutlich überschreitet. Der Jahresgang von AMPA ist am Beispiel der Messwerte von Düsseldorf gut ersichtlich (Bild 1.11).



**Bild 1.11:** Konzentrationen von Glyphosat und AMPA im Rhein bei Düsseldorf (2016 – 2021)

**Desphenylchloridazon** ist ein als nicht relevant eingestufteter Metabolit von Chlo ridazon, welches im Zucker- und Futterrübenanbau eingesetzt wird. Im Main bei Frankfurt überschreiten die Konzentrationen dieses Metaboliten seit langem den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L deutlich (Bild 1.12). Der anfänglich erkennbare langsame Rückgang der Konzentrationen konnte in den letzten Jahren nicht mehr eindeutig beobachtet werden. Die Konzentrationen im Main schwanken derzeit um 0,2 µg/L und liegen damit doppelt so hoch wie gefordert. Im Rhein bleiben

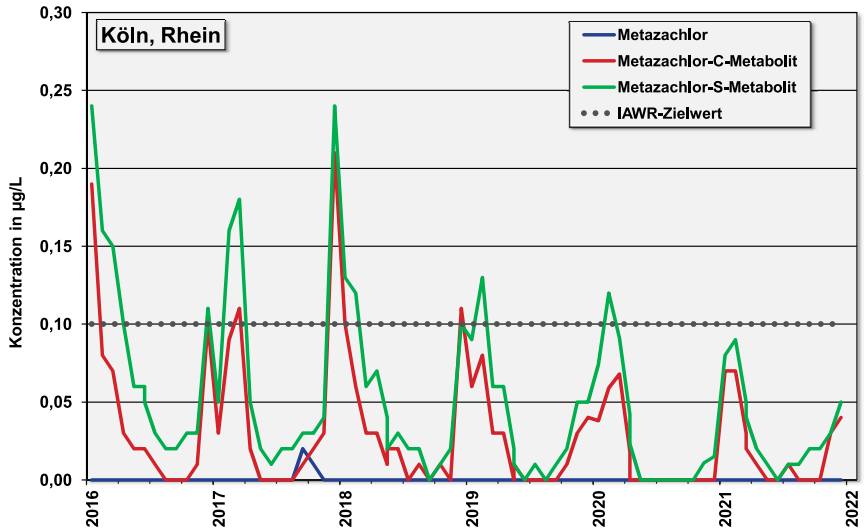
die Konzentrationen deutlich unter 0,1 µg/L und die letzten Überschreitungen des ERM-Zielwertes liegen dort mehr als 10 Jahre zurück.



**Bild 1.12:** Konzentrationen von Desphenylchloridazon (DPC) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS) im Main bei Frankfurt (2008 – 2021)

**N,N-Dimethylsulfamid (DMS)** als Metabolit des Fungizids Tolyfluanid ist für die Wasserversorger von Interesse, da DMS bei der Ozonung das toxikologisch bedeutsame N-Nitrosodimethylamin (NDMA) bildet. Tolyfluanid wurde 2010 in der Landwirtschaft verboten, ist jedoch als Holzschutzmittel weiterhin im Einsatz. Infolge des Verbots sind die Konzentrationen in Bodensee, Rhein und Main rückläufig und liegen inzwischen dauerhaft sehr deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes.

Die persistenten und mobilen **Metabolite von Metazachlor** zeigen einen Jahresgang mit Maximalwerten in der Winterzeit (Bild 1.13) und überschreiten zeitweise den ERM-Zielwert. In den Jahren 2019 und 2020 sind die Spitzenwerte gegenüber den Vorjahren rückläufig. Dies setzt sich 2021 fort, da erstmals der ERM-Zielwert nicht mehr überschritten wurde. Inwieweit es sich um eine Verbesserung der Situation handelt oder Randbedingungen dies beeinflussen bleibt abzuwarten. Die Konzentrationen des Wirkstoffs Metazachlor liegen meist unterhalb der Bestimmungsgrenze und die Anforderungen aus dem ERM werden sicher eingehalten.



**Bild 1.13:** Konzentrationen von Metazachlor und dessen Metaboliten im Rhein bei Köln (2016 – 2021)

### • Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite

Auch Arzneimittel-Wirkstoffe und deren Metabolite sind seit einigen Jahren ein fester Bestandteil des ARW-Untersuchungsprogramms. Standardmedikamente, die in großen Mengen verschrieben werden (große Zahl an Tagesdosen; hohe Wirkstoffmenge in der Einzeldosis), sowie Metabolite bilden oder möglicherweise persistent und mobil sind, sind hierbei von besonderem Interesse. Der Eintrag erfolgt über die kommunalen Kläranlagen, wo sie häufig nicht vollständig entfernt werden können. Die über das kommunale Abwasser in Vorfluter eingetragenen Massen an Arzneimittelwirkstoffen und deren Metaboliten korrelieren daher mit der Einwohnerdichte. Hinzu kommen lokale Eintragsquellen bei den Produzenten und Verarbeitern. In Tabelle 1.3 sind die entsprechenden Maximalwerte für die Rhein-Messstellen sowie im Main bei Frankfurt aufgeführt.

**Tabelle 1.3:** Mittel- und Maximalwerte 2021 von ausgewählten Arzneimittel-Wirkstoffen und Metaboliten in Rhein (Mainz, Köln, Düsseldorf) und Main (Frankfurt) – Angaben in µg/L, (M) = Metabolit

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Wirkstoff(-gruppe)	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.
<b>Analgetika (Schmerzmittel)</b>				
Diclofenac	0,03 / 0,09	0,06 / <b>0,16</b>	0,06 / <b>0,18</b>	<b>0,11 / 0,22</b>
Ibuprofen	<0,01 / 0,02	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	0,01 / 0,04
Tramadol	0,01 / 0,02	0,02 / 0,05	0,02 / 0,05	0,04 / 0,06
<b>Antihypertonika - Betablocker</b>				
Atenolol	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01
Atenololsäure <sup>(M)</sup>	0,04 / 0,08	0,06 / <b>0,11</b>	0,06 / <b>0,12</b>	<b>0,12 / 0,17</b>
Metoprolol	0,02 / 0,04	0,04 / 0,08	0,05 / <b>0,11</b>	<b>0,11 / 0,17</b>
Sotalol	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,03	<0,01 / 0,02	<0,01 / <0,01
<b>Antihypertonika - Sartane</b>				
Candesartan	0,05 / 0,08	0,08 / <b>0,17</b>	0,09 / <b>0,22</b>	<b>0,20 / 0,30</b>
Irbesartan	0,02 / 0,03	0,03 / 0,08	0,03 / 0,07	0,03 / 0,05
Olmesartan	<0,05 / <0,05	0,03 / 0,06	0,03 / 0,06	0,09 / <b>0,13</b>
Telmisartan	0,02 / 0,03	0,04 / 0,10	0,04 / 0,09	0,07 / <b>0,11</b>
Valsartan	0,05 / 0,10	0,07 / <b>0,14</b>	0,08 / <b>0,19</b>	0,14 / 0,26
Valsartansäure (M)	0,07 / <b>0,19</b>	<b>0,11 / 0,20</b>	<b>0,11 / 0,39</b>	<b>0,26 / 0,66</b>
<b>Psychopharmaka</b>				
Carbamazepin	0,02 / 0,03	0,03 / 0,05	0,03 / 0,06	0,07 / 0,10
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin <sup>(M)</sup>	0,04 / 0,07	0,06 / 0,11	0,06 / <b>0,11</b>	<b>0,12 / 0,18</b>
Gabapentin	0,07 / <b>0,12</b>	<b>0,11 / 0,22</b>	<b>0,12 / 0,23</b>	<b>0,22 / 0,34</b>
Lamotrigin	0,05 / 0,09	0,07 / <b>0,15</b>	0,07 / <b>0,15</b>	<b>0,13 / 0,25</b>
Venlafaxin	0,01 / 0,03	0,02 / 0,04	0,02 / 0,04	0,04 / 0,08
Didesmethylvenlafaxin <sup>(M)</sup>	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,02	0,03 / 0,03
o-Desmethylvenlafaxin <sup>(M)</sup>	0,02 / 0,04	0,03 / 0,07	0,04 / 0,08	0,08 / <b>0,22</b>

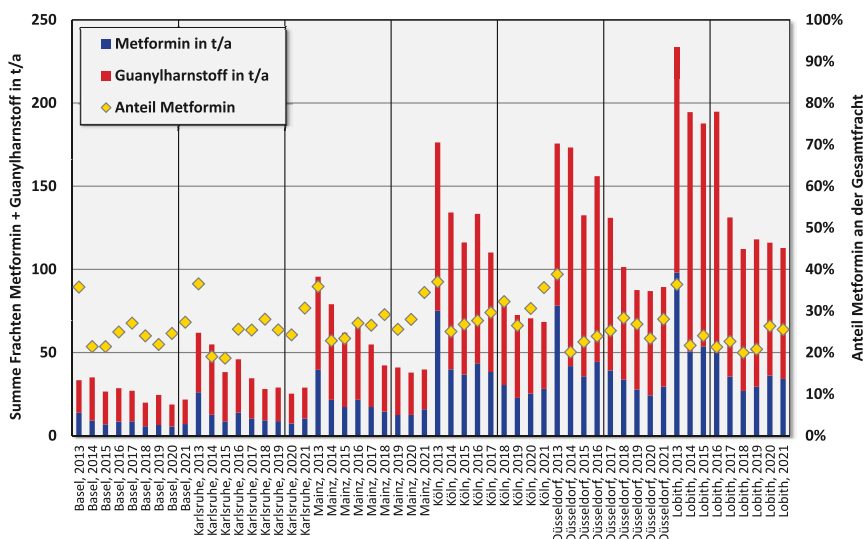
Tabelle 1.3 listet Verbindungen ausgewählter Anwendungsbereiche mit besonders großer Verbreitung auf. Aus allen Bereichen weisen Wirkstoffe und Metabolite Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L auf. Durchweg liegen dabei die Maximalwerte im Main bei Frankfurt höher als an den Messstellen am Rhein. Weitere pharmazeutische Wirkstoffe sind in Tabelle 1.4 aufgeführt.



**Tabelle 1.4:** Mittel- und Maximalwerte 2021 von weiteren Arzneimittel-Wirkstoffen und Metaboliten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie Frankfurt/Main – Angaben in µg/L, (M) = Metabolit

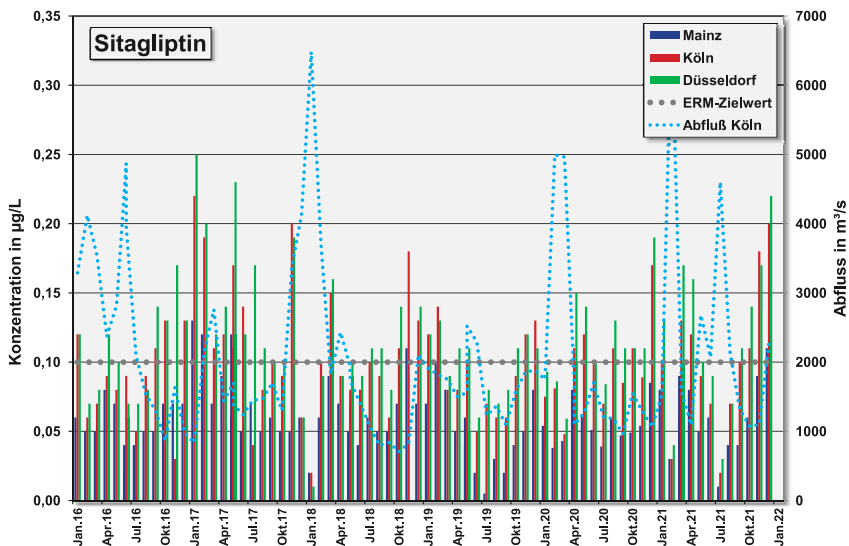
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Wirkstoff	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.
<b>Weitere pharmazeutische Wirkstoffe</b>				
Bezafibrat	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01
Cetirizin	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,03
Fexofenadin	0,01 / 0,03	0,02 / 0,03	0,03 / 0,04	0,03 / 0,06
Furosemid	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,03	<0,01 / 0,03	<0,01 / 0,02
Hydrochlorothiazid	0,02 / 0,06	0,04 / <b>0,14</b>	0,05 / <b>0,16</b>	0,07 / <b>0,16</b>
Levitiracetam	0,01 / 0,07	0,02 / 0,10	0,02 / 0,08	0,02 / 0,07
Lidocain	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02	<0,01 / 0,02	0,02 / 0,06
Metformin	<b>0,30 / 0,53</b>	<b>0,39 / 0,55</b>	<b>0,40 / 0,54</b>	<b>0,52 / 0,69</b>
Guanylharnstoff <sup>(M)</sup>	<b>0,59 / 1,2</b>	<b>0,64 / 1,4</b>	<b>0,95 / 1,5</b>	<b>1,3 / 1,9</b>
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) <sup>(M)</sup>	<b>0,09 / 0,16</b>	<b>0,11 / 0,25</b>	<b>0,13 / 0,32</b>	<b>0,24 / 0,33</b>
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) <sup>(M)</sup>	0,10 / <b>0,16</b>	<b>0,16 / 0,32</b>	<b>0,19 / 0,40</b>	<b>0,44 / 0,68</b>
Naproxen	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,03	0,01 / 0,03	0,02 / 0,04
Oxazepam	0,01 / 0,02	0,02 / 0,04	0,01 / 0,04	<0,01 / <0,01
Oxipurinol	<b>0,17 / 0,33</b>	<b>0,41 / 1,1</b>	<b>0,52 / 1,0</b>	<b>1,7 / 3,1</b>
Phenazon	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02	<0,01 / 0,02	0,02 / 0,03
Primidon	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	0,01 / 0,02	0,02 / 0,04
Sitagliptin	0,06 / <b>0,11</b>	0,10 / <b>0,20</b>	<b>0,12 / 0,22</b>	<b>0,22 / 0,30</b>
Sulfamethoxazol	0,02 / 0,03	0,03 / 0,05	0,03 / 0,05	0,05 / 0,09
Acetyl-Sulfamethoxazol	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	0,02 / 0,03

Das Antidiabetikum **Metformin** hat einen Anteil von ca. 20 % an allen Arzneimittel-Verordnungen. Metformin und sein Metabolit **Guanylharnstoff** weisen daher nicht unerwartet die höchsten Konzentrationen in den untersuchten Gewässern auf. Die Jahresfrachten der beiden Stoffe im Längsprofil des Rheins sowie der Metformin-Anteil an der Summe der beiden Stoffe (Guanylharnstoff stöchiometrisch auf Metformin umgerechnet) sind in Bild 1.14 dargestellt. Mit der Fließstrecke steigt die Gesamtfracht der beiden Verbindungen wie erwartet an.



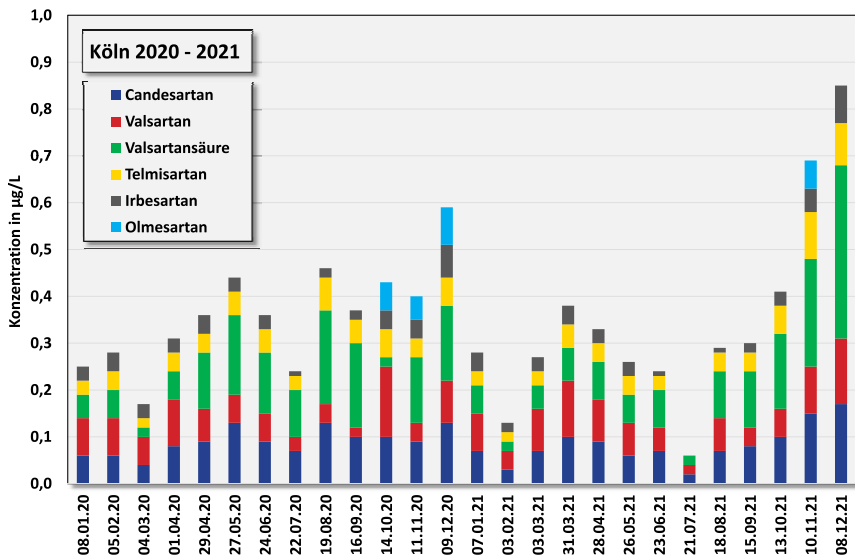
**Bild 1.14:** Frachten von Metformin und Guanylharnstoff am Rhein sowie der Metformin-Anteil [Guanylharnstoff in Metformin umgerechnet] (2013 – 2021)

**Sitagliptin** (Bild 1.15) ist ein Wirkstoff, der bei langfristigen Therapien als Mono- oder Kombipräparat mit Metformin gegen Diabetes Mellitus Typ 2 verordnet wird. Die Verordnungsmengen sind in den letzten Jahren gestiegen. Die Vorgaben des ERM-Zielwertes von maximal 0,1 µg/L werden im Rhein und im Main sehr deutlich überschritten. Wie bereits in den Vorjahren beobachtet, bewirken auch 2021 Hochwasserereignisse einen Konzentrationsrückgang. Die im Rhein transportierte Fracht lag für Köln im Jahr 2021 mit 5,8 t/a wiederum höher als im Vorjahr (2020: 5,3 t/a; 2019: 4,8 t/a; 2016 – 2018: 6,3 t/a). An der Messstelle Düsseldorf wurde 2021 eine Sitagliptin-Fracht von insgesamt 7,1 t/a (2020: 6,2 t/a) nachgewiesen.



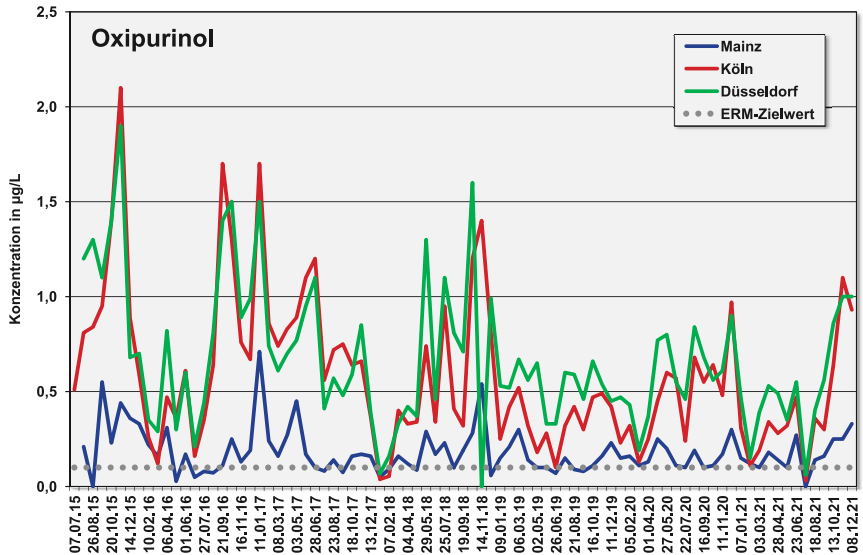
**Bild 1.15:** Sitagliptin-Konzentrationen im Rhein (2016 – 2021)

Aus der Gruppe der blutdrucksenkenden **Sartane** werden im ARW-Messprogramm insgesamt fünf Wirkstoffe und ein Metabolit untersucht. Trotz guter Wirksamkeit bei geringer Dosierung werden Sartane wegen der höheren Kosten tendenziell weniger häufig verschrieben als andere Blutdrucksenker. Die beiden Wirkstoffe **Candesartan** und **Valsartan** werden regelmäßig nachgewiesen, ebenso das Transformationsprodukt **Valsartansäure** (Bild 1.16). Sie überschreiten am Rhein den ERM-Zielwert. Auffällig ist zudem der starke Anstieg der Summe der Sartane zum Jahresende. Die gesamte nachgewiesene Fracht der Sartane einschließlich der Valsartansäure liegt 2021 im zweistelligen Tonnenbereich.



**Bild 1.16:** Konzentrationen verschiedener Sartane im Rhein bei Köln (2020–2021)

**Oxipurinol** ist der ebenfalls wirksame Metabolit des Arzneimittels Allopurinol. Beide Verbindungen wirken enzymatisch gegen Gicht und hemmen die Bildung der Harnsäure. Aus dem Körper ausgeschieden wird jedoch nur Oxipurinol. Infolge der hohen Verordnungsmengen von Allopurinol liegen die Gewässerkonzentrationen von Oxipurinol nicht selten um ein Vielfaches über dem ERM-Zielwert von über 0,1 µg/L (Bild 1.17).



**Bild 1.17:** Oxipurinol-Konzentrationen im Rhein (2015–2021)

An der Nidda bei Bad Vilbel befindet sich eine Produktionsstätte von Allopurinol. Durch eine industrielle Emission in die Nidda und dann in den Main ergibt sich der zwischen Mainz und Köln beobachtbare signifikante Belastungssprung im Rhein. Im Main konnten 2021 ca. 3,2 t/a und damit deutlich weniger als in den Vorjahren nachgewiesen werden. Ob sich hier eine Verbesserung andeutet, kann noch nicht beurteilt werden. In den drei vorangegangenen Jahren lagen die Frachten bei ca. 6 – 7 t/a.

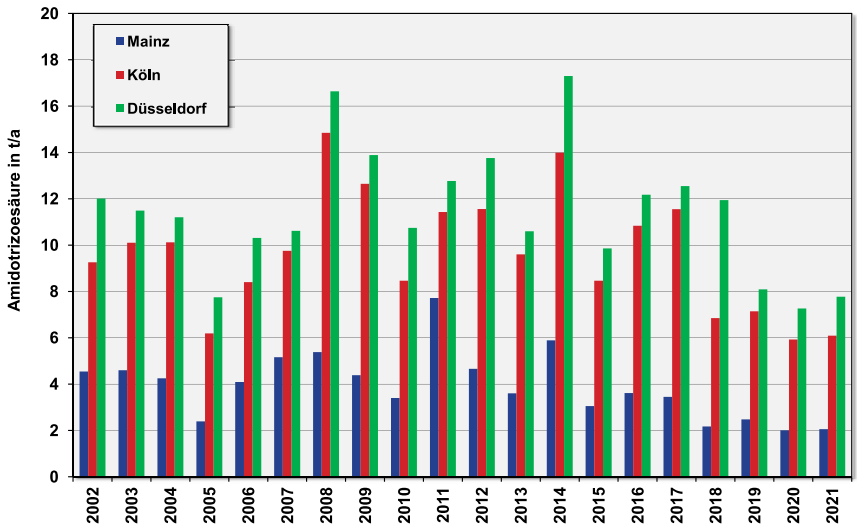
#### • Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)

Die iodierten Röntgenkontrastmittel (RKM) werden von der ARW seit 2002 intensiv untersucht. Wie Tabelle 1.5 zeigt, wird auch 2021 der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L fast immer deutlich überschritten. Die Konzentrationen sind im Verlauf des Rheins steigend und spiegeln den mit der Fließstrecke zunehmenden Abwasseranteil des Rheins wider. Nur an der Messstelle Mainz wird der ERM-Zielwert für Amidotrizoesäure und Iohexol wie bereits 2020 eingehalten.

**Tabelle 1.5:** Mittel- und Maximalwerte der RKM-Konzentrationen in Rhein und Main (2021) - Angaben in µg/L

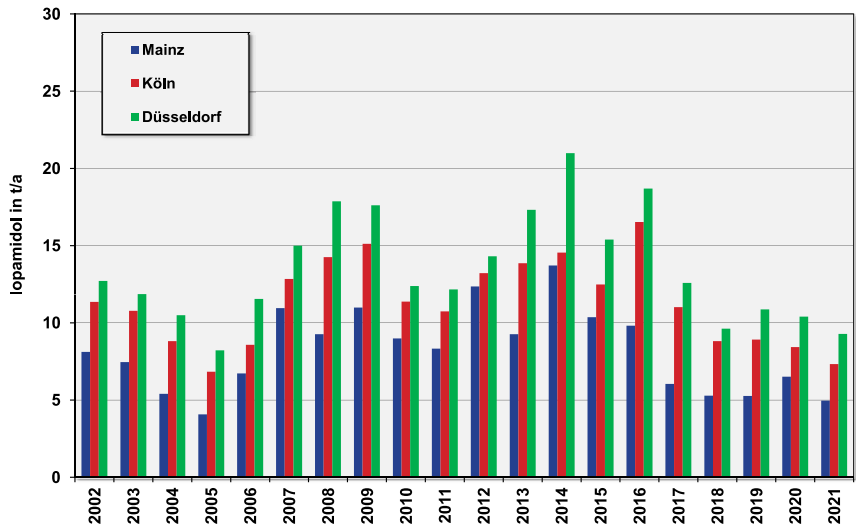
Messstelle	Mainz		Köln		Düsseldorf		Frankfurt	
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Amidotrizoesäure	0,05	0,09	0,11	0,22	0,13	0,28	0,32	0,49
Iohexol	0,07	0,14	0,18	0,40	0,23	0,54	0,37	0,60
Iomeprol	0,24	0,61	0,29	0,62	0,30	0,66	0,38	0,75
Iopamidol	0,12	0,21	0,12	0,21	0,15	0,27	0,24	0,39
Iopromid	0,14	0,32	0,16	0,37	0,18	0,48	0,22	0,34

Amidotrizoesäure ist persistent und mobil und wird daher bei der Uferfiltration kaum entfernt. Iopamidol, Iomeprol und Iopromid können hingegen zumindest teilweise während der Uferpassage entfernt werden.



**Bild 1.18:** Frachten von Amidotrizoesäure im Rhein (2002 – 2021)

**Amidotrizoesäure** (Bild 1.18) zeigt in den letzten Jahren gleichbleibend niedrige Frachten, die seit Jahren stabil auf einem Niveau zu liegen scheinen. Bei Iopamidol (Bild 1.19) sind die Frachten ebenfalls in den letzten Jahren etwa auf gleichem Niveau geblieben.



**Bild 1.19:** Frachten von Iopamidol im Rhein (2002 – 2021)

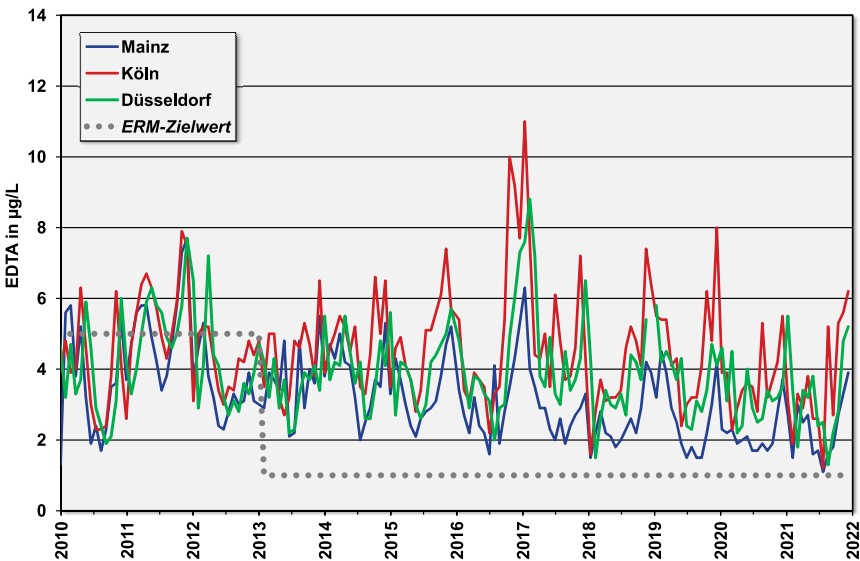
Die ARW hat in einem Forschungsprojekt nachgewiesen, dass durch flächendeckenden Einsatz von Urinsammelbeuteln nach einer RKM-Gabe in Klinik oder Röntgenpraxis der Eintrag der Röntgenkontrastmittel mit vertretbarem Mehraufwand erfolgreich reduziert werden kann. Dies wurde in anderen vergleichbaren Projekten bestätigt. Daher befürwortet die ARW weiterhin deren Einführung zum Schutz der Gewässer.

### • Industriechemikalien

Die in Teilen trinkwasserrelevanten **synthetischen organischen Komplexbil-der** werden von den Wasserwerken schon seit 30 Jahren untersucht und sind mit einem ERM-Zielwert von 1 µg/L belegt. Dieser wird noch häufig und zum Teil deutlich überschritten, wie aus Tabelle 1.6 hervorgeht. Für EDTA und MGDA (Methylglycindiessigsäure) sowie DTPA am Main gilt dies bereits für den Jahresmittelwert was noch immer auf einen dringenden Handlungsbedarf hindeutet.

**Tabelle 1.6:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Komplexbildnern (2021) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 1 µg/L	NTA		EDTA		DTPA		MGDA	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Mainz	0,6	1,3	2,3	3,9	<1,0	<1,0	1,2	3,4
Koblenz	<0,5	1,0	2,6	4,7	<1,0	<1,0	<1,0	2,4
Köln	<0,5	1,0	3,6	6,2	<1,0	<1,0	1,0	2,1
Düsseldorf-Flehe	0,5	1,2	3,3	6,1	<1,0	1,1	1,1	1,9
Wittlaer	0,5	1,8	3,4	7,2	<1,0	1,1	1,2	2,1
Frankfurt/Main	<0,5	<0,5	5,9	9,2	6,1	12	<1,0	1,2



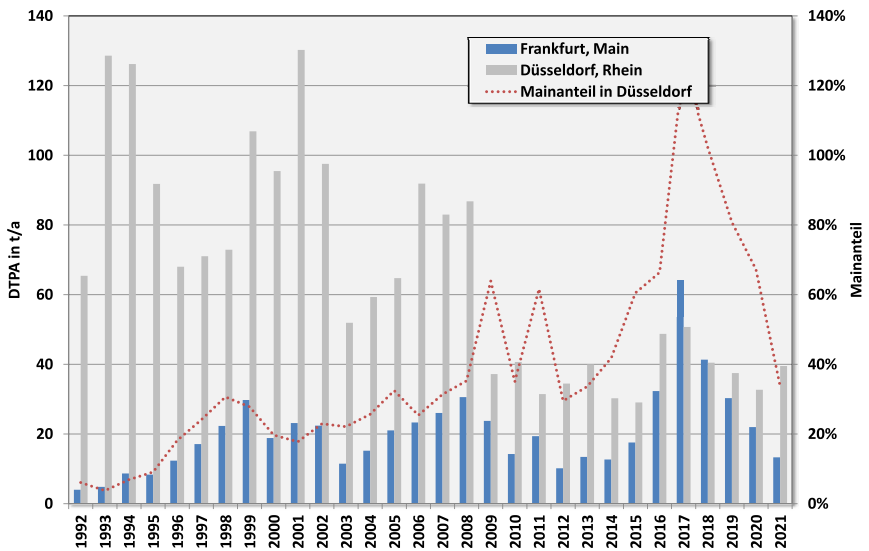
**Bild 1.20:** EDTA-Konzentrationen an den ARW-Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2010–2021)

Mitte der 90er Jahre lagen die Konzentrationen des Komplexbildners **EDTA** noch erheblich höher und in Zusammenarbeit mit der Industrie konnte eine etwa 50-%ige Verminderung dauerhaft erreicht werden. In den letzten Jahren ergab sich jedoch keine weitere Verbesserung der Situation am Rhein (Bild 1.20). Nach wie vor wird der ERM-Zielwert von 1 µg/L ganzjährig und unabhängig von der Wasserführung überschritten.



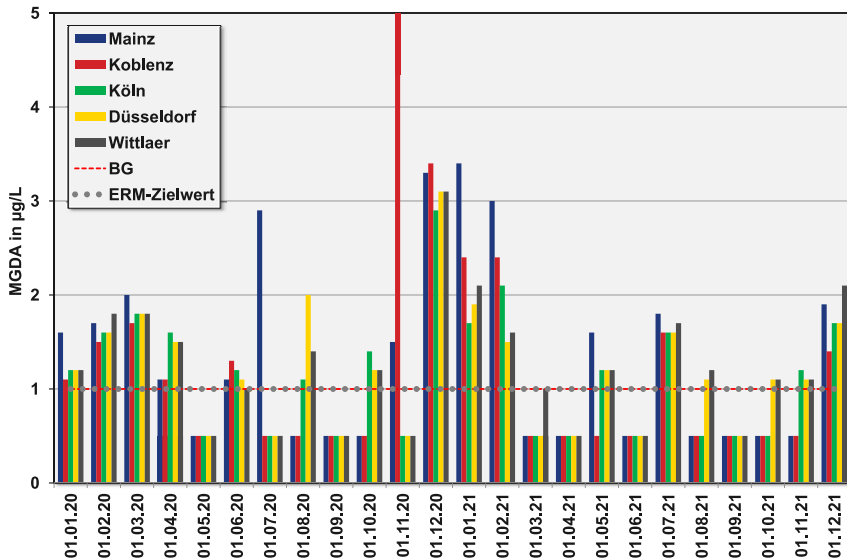
Auch das vergleichsweise leichter abbaubare **NTA** weist im Jahr 2021 an einigen Stellen Überschreitungen des ERM-Zielwertes auf.

Für **DTPA** konnte am Rhein schon im Jahr 2008 eine erhebliche Reduzierung der Jahresfracht erzielt werden. An der Messstelle Mainz werden seit 10 Jahren nur noch Jahresfrachten im Bereich von ca. 20 t/a und damit einem Fünftel der davor berechneten Jahresfracht beobachtet. Für 2021 wurde eine DTPA-Fracht von 25 t/a ermittelt.



**Bild 1.21:** DTPA-Frachten an den Messstellen Frankfurt (Main) und Düsseldorf (Rhein) (1992–2021)

Im Main werden für DTPA weiterhin erhebliche Überschreitungen des ERM-Zielwertes nachgewiesen. 2021 liegt das Maximum bei Frankfurt mit 12 µg/L wieder auf dem Niveau des Vorjahres (2020: 11 µg/L). Die in Frankfurt ermittelten Jahresfrachten an DTPA sind seit 2017 rückläufig und der an der Messstelle Düsseldorf nachgewiesene Anteil der DTPA-Belastung durch den Main ist deutlich zurückgegangen (Bild 1.21). Die Jahresfracht von 13 t/a aus dem Main wird weiterhin als zu hoch angesehen.



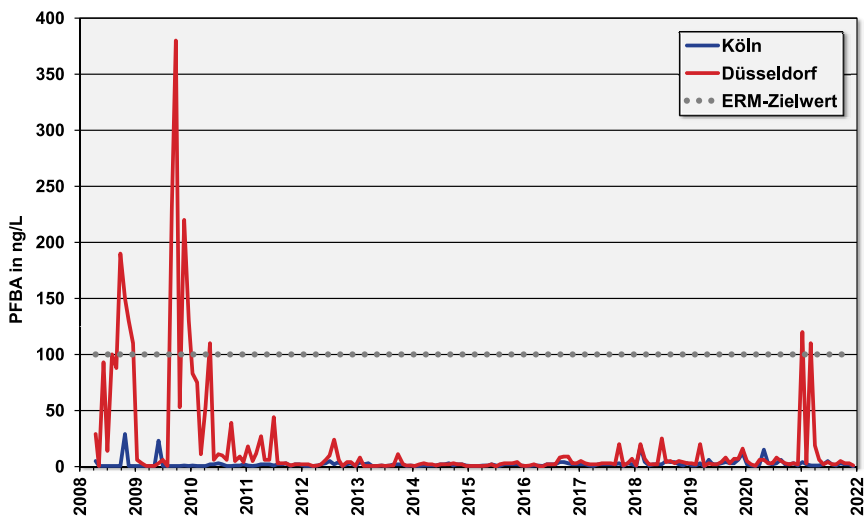
**Bild 1.22:** MGDA-Konzentrationen an den ARW-Messstellen (2020 – 2021)

**MGDA** wird im Vergleich zu EDTA und DTPA als leichter abbaubar und umweltfreundlicher eingestuft. MGDA findet daher vielfältigen Einsatz z. B. in Wasch- und Geschirrspülmitteln sowie Industrie- und Allzweckreinigern. Der ERM-Zielwert wird auch 2021 an vielen Stellen entlang des Rheins von den Maximal- und teilweise auch Mittelwerten überschritten (Bild 1.22).

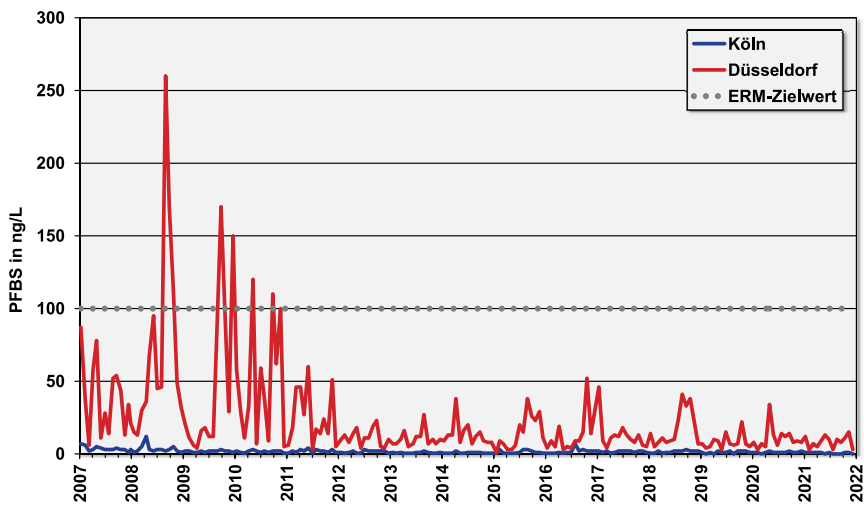
**Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)** besitzen wasser-, fett- und schmutzabweisende Eigenschaften und werden seit den 1950er Jahren z. B. in Feuerlöschschäumen, antihafbeschichtetem Kochgeschirr, Outdoor-Kleidung und Lebensmittelverpackungen verwendet. Sie gelten als äußerst langlebig und haben mit zunehmender Kettenlänge eine größere Verweilzeit im menschlichen Körper. Aufgrund der langen Anwendungszeit und der Stabilität können diese Verbindungen weltweit und an entlegenen Orten nachgewiesen werden. Die beiden Verbindungen PFOS und PFOA sind aufgrund ihrer prekären Umwelteigenschaften inzwischen weitestgehend verboten.

Die Konzentrationsunterschiede für **PFBA** (Bild 1.23) und **PFBS** (Bild 1.24) zwischen Köln und Düsseldorf verweisen auf eine oberhalb der Düsseldorfer Mess-

stelle rechtsrheinisch gelegene industrielle Einleitung. Seit rund 10 Jahren wird der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L für beide Substanzen jedoch eingehalten.



**Bild 1.23:** PFBA-Konzentrationen im Rhein (2008 – 2021)



**Bild 1.24:** PFBS-Konzentrationen im Rhein (2007 – 2021)

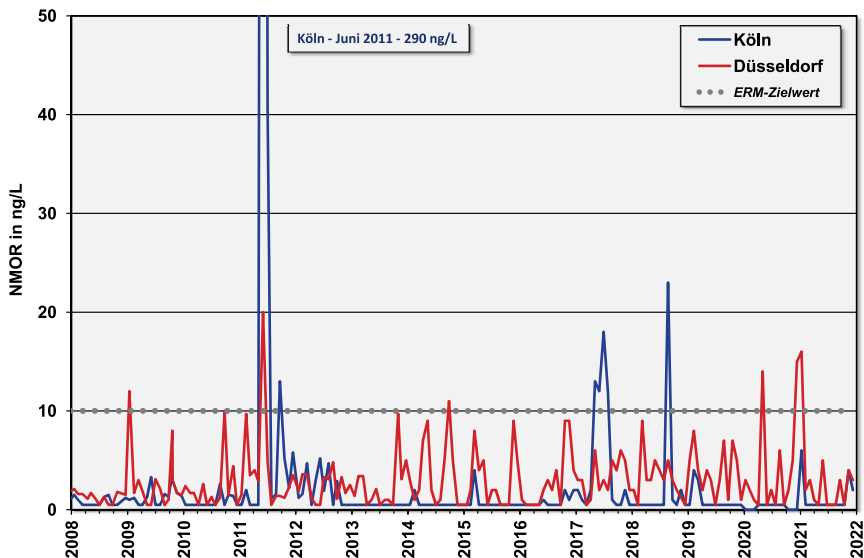
**PFOS** (Perfluorooctansulfonat) ist ein prioritärer Stoff gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie und mit einer sehr niedrigen Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,65 ng/L (= 0,00065 µg/L) für den Jahresdurchschnittswert belegt. Die ARW-Untersuchungen (Tabelle 1.7) zeigen für PFOS im Jahr 2021 Mittelwerte von 3 ng/L. Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wird seit Jahren sicher eingehalten.

**Tabelle 1.7:** Mittel- und Maximalwerte der PFOS-Konzentrationen in Rhein und Main (2017–2021) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2017		2018		2019		2020		2021	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Mainz	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002	0,002	0,004	0,005	0,003	0,006
Köln	0,004	0,006	0,004	0,007	0,004	0,005	0,004	0,007	0,003	0,004
Düsseldorf	0,004	0,020	0,004	0,010	0,003	0,007	0,004	0,010	0,003	0,004
Frankfurt/Main	0,003	0,008	0,003	0,005	0,004	0,010	0,003	0,005	0,003	0,004

Die als kanzerogen geltenden **N-Nitrosamine** sind mit einem niedrigeren ERM-Zielwert von 0,01 µg/L belegt. Gleichfalls liegt der gesundheitliche Orientierungswert für Trinkwasser (GOW) für **NDMA** (Nitrosodimethylamin) bei 0,01 µg/L. Diese Zielwerte werden von NDMA in Rhein und Main eingehalten.

Für das Vorkommen von **NMOR** (Nitrosomorpholin) gibt es deutliche Unterschiede der Konzentrationen in Köln und Düsseldorf (Bild 1.25). Die Befundlage deutet damit im Rheinabschnitt Köln-Düsseldorf auf insgesamt zwei unabhängige NMOR-Emissionen hin. Zu Jahresbeginn 2021 gab es die letzte Überschreitung des ERM-Zielwertes in Düsseldorf mit zeitnahe leichtem Anstieg der Werte in Köln. Für den Rest des Jahres lagen die Konzentrationen recht deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes.

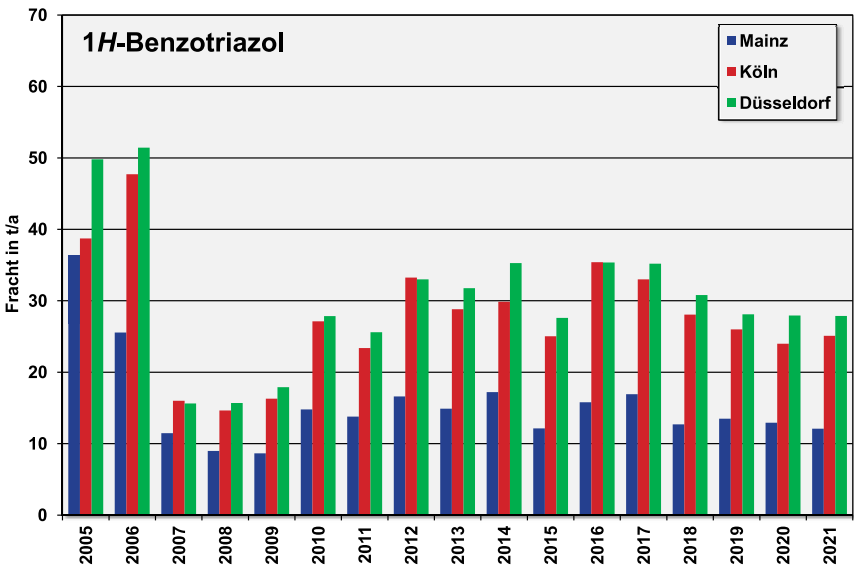


**Bild 1.25:** NMOR-Konzentrationen an den Messstellen Köln und Düsseldorf (2008 – 2021)

**Benzotriazole** werden als Enteisungsmittel und Korrosionsinhibitoren eingesetzt, sind in der Umwelt weit verbreitet und gelten als wenig mikrobiell abbaubar. Dies bedingt hohe Konzentrationen im Rhein (Tabelle 1.8). Der ERM-Zielwert von  $0,1 \mu\text{g/L}$  wird daher insbesondere von **1H-Benzotriazol** fast durchweg bei den Maximalwerten und den Jahresmittelwerten überschritten. Die Jahresfracht liegt an der deutsch-niederländischen Grenze weiterhin bei über 30 t/a und hat sich in den letzten Jahren wenig verändert. **4- und 5-Methyl-Benzotriazol** überschreiten in Rhein und Main ebenfalls den ERM-Zielwert und zeigen wenig Veränderung. Die Frachten der Benzotriazole nehmen mit der Fließstrecke zu (Bild 1.26), was typisch für einen Stoff mit großem Einsatzgebiet ist. Unterstützung erhält die ARW auch von anderen Verbänden, die den Einsatz dieser Verbindungen als kritisch ansehen und auf Maßnahmen zur Reduzierung drängen.

**Tabelle 1.8:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Benzotriazolen in Rhein und Main (2021)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	1H-Benzotriazol		4-Methylbenzotriazol		5-Methylbenzotriazol	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,12	0,22	0,04	0,07	0,02	0,04
Karlsruhe	0,17	0,21	0,06	0,10	0,03	0,05
Mainz	0,29	0,64	0,12	0,22	0,06	0,12
Köln	0,42	0,83	0,21	0,46	0,08	0,15
Düsseldorf-Flehe	0,45	0,72	0,19	0,40	0,09	0,17
Frankfurt/Main	0,89	1,8	0,27	0,52	0,13	0,26

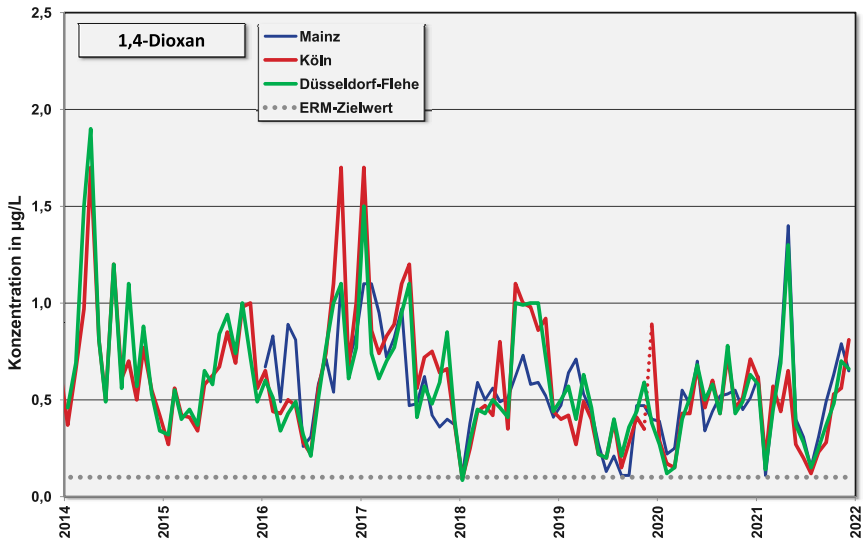


**Bild 1.26:** 1H-Benzotriazol-Frachten im Längsprofil des Rheins (2005 – 2021)

Auf drei weitere Industriechemikalien unterschiedlicher Produktgruppen wird noch eingegangen: 1,4-Dioxan (Lösungsmittel), Melamin (Ausgangsverbindung für Werkstoffe) und Pyrazol (Nebenprodukt großtechnischer Synthesen).

**1,4-Dioxan** (Bild 1.27) ist ein Lösungsmittel, das in der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt wird. In nur geringen Mengen kann es in Haus-

haltsprodukten vorkommen. 1,4-Dioxan gilt als mikrobiell schlecht abbaubar und wird bei der Uferfiltration und Aktivkohlefiltration kaum entfernt, weshalb dieser Stoff für die Wasserversorger von besonderer Bedeutung ist. Der Stoff steht im Verdacht kanzerogen zu sein.



**Bild 1.27:** 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein bei Köln und Düsseldorf (2014 – 2021)

Die in Tabelle 1.9 aufgeführten Mittel- und Maximalwerte von 1,4-Dioxan im Zeitraum 2016 – 2021 überschreiten bereits an Hoch- und Oberrhein durchgängig den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L und nehmen mit der Fließstrecke des Rheins deutlich zu. In Neckar und Main wird der ERM-Zielwert um ein Vielfaches überschritten.

**Tabelle 1.9:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von 1,4-Dioxan im Rheineinzugsgebiet (2016 – 2021) – Angaben in µg/L

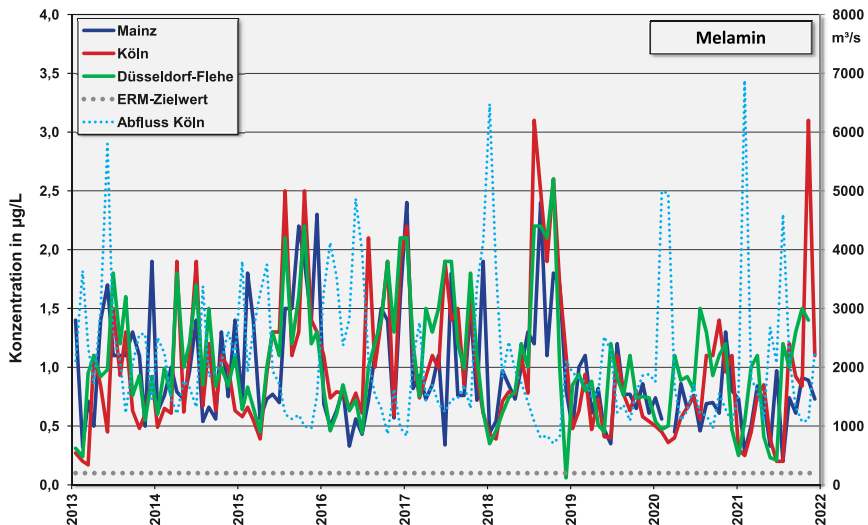
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2017		2018		2019		2020		2021	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,19	0,67	0,18	0,32	0,11	0,20	0,19	0,48	0,18	0,45
Karlsruhe	0,16	0,26	0,20	0,53	0,15	0,36	0,18	0,27	0,17	0,36
Mainz	0,68	1,1	0,51	0,73	0,38	0,71	0,46	0,70	0,42	0,81
Köln	0,85	1,7	0,62	1,1	0,56	2,8	0,46	0,73	0,54	1,4
Düsseldorf	0,74	1,5	0,59	1,0	0,41	0,63	0,46	0,78	0,49	1,3
Mannheim/ Neckar	-	-	-	-	0,52	1,4	0,59	0,91	0,49	1,0
Frankfurt/Main	0,48	1,5	1,1	1,7	0,45	0,78	0,49	1,5	0,36	0,79

**Melamin** wird in relativ großen Mengen für die Weiterverarbeitung zu Aminoplast-Kunstharden hergestellt. Im Rheineinzugsgebiet überschreiten die Konzentrationen daher an Rhein, Main und Neckar den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L durchgängig. Dies zeigt sich auch an den Jahresfrachten, die im Jahr 2021 wieder vergleichbare Größen wie zuvor erreichten: 27 t/a für Mainz, 44 t/a für Köln und 48 t/a für Düsseldorf. Gegenüber den ersten Jahren der Messungen zeigt sich ein deutlicher Rückgang der Frachten (2015: Mainz 51 t/a; Köln 63 t/a, Düsseldorf 65 t/a). Die Mittel- und Maximalwerte der letzten fünf Jahre für Melamin sind in Tabelle 1.10 aufgeführt.

**Tabelle 1.10:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Melamin im Rheineinzugsgebiet (2017 – 2021) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2017		2018		2019		2020		2021	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,31	0,36	0,22	0,31	0,18	0,29	0,20	0,41	0,19	0,30
Karlsruhe	0,34	0,51	0,37	0,58	0,24	0,34	0,36	0,61	0,35	0,75
Mainz	1,1	2,4	1,1	2,4	0,75	1,2	0,66	1,3	0,65	0,97
Köln	1,2	2,2	1,4	3,1	0,65	1,1	0,76	1,4	0,81	3,1
Düsseldorf	1,4	2,1	1,3	2,6	0,77	1,2	0,92	1,5	0,82	1,5
Mannheim / Neckar	-	-	-	-	1,0	2,2	1,1	2,2	0,94	2,3
Frankfurt/Main	1,9	3,8	4,7	17	1,4	5,4	1,7	4,1	1,7	4,3

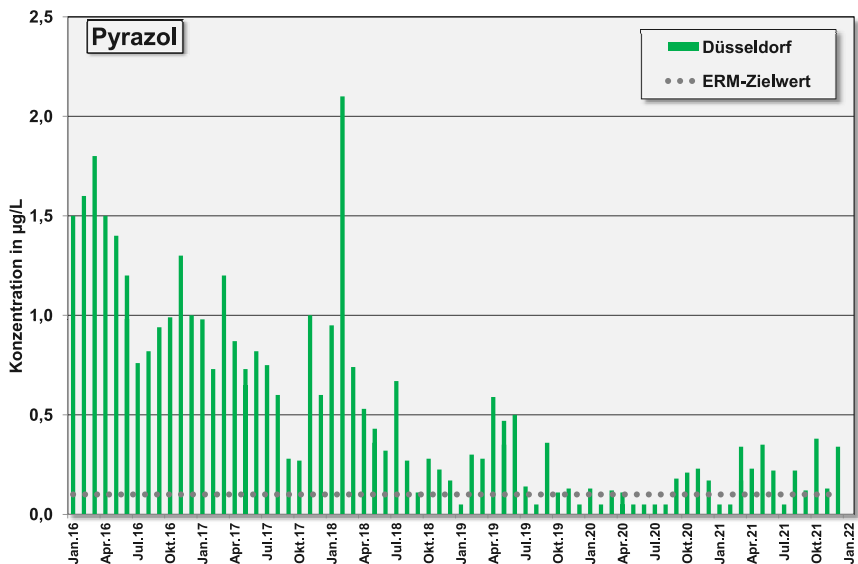




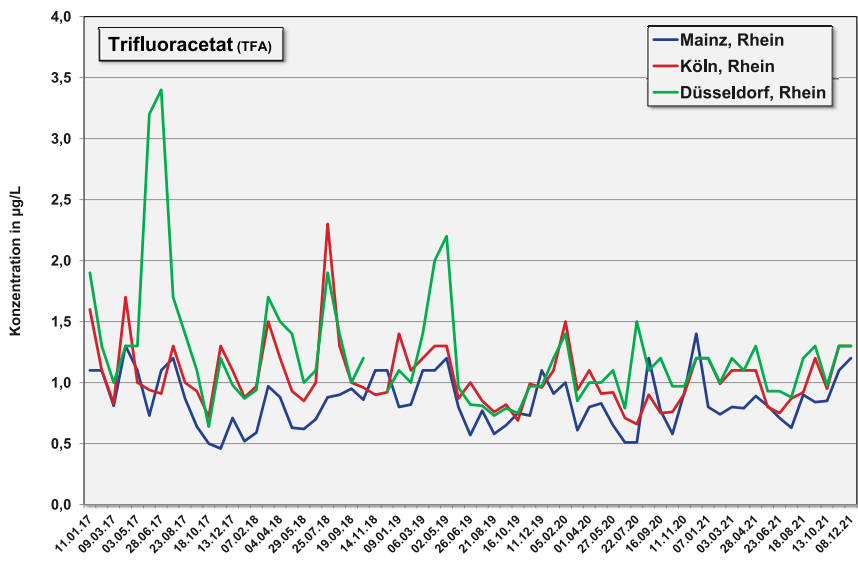
**Bild 1.28:** Melamin-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2013 – 2021) sowie Abflusswerte für die Messstelle Köln

Der Verlauf der Melamin-Konzentrationen ist in Bild 1.28 dargestellt. Der ERM-Zielwert wird weiterhin durchgängig überschritten. Bei Hochwasser scheinen die Konzentrationen durch Verdünnung abzusinken, jedoch nicht unter den mit  $0,1 \mu\text{g/L}$  festgelegten ERM-Zielwert. An einigen Zeitperioden zeigt sich umgekehrt auch, dass die Konzentrationen bei geringer Wasserführung deutlich ansteigen können. Im Jahr 2021 wurde gegen Jahresende kurzzeitig eine Maximalkonzentration von  $3,1 \mu\text{g/L}$  bei Köln gemessen; zeitlich nah stieg auch die Konzentration bei Düsseldorf auf etwa  $1,5 \mu\text{g/L}$ .

**Pyrazol** wurde über eine Punktquelle am Niederrhein mit ursprünglich bis zu 1 t/Tag bei einer Tagesproduktion von 1000 Tonnen in den Rhein eingeleitet. Die daraus resultierenden Konzentrationen lagen oberhalb von  $10 \mu\text{g/L}$  an der deutsch-niederländischen Grenze. Mit umfassenden Maßnahmen beim einleitenden Betrieb (Produktionssteuerung – später Einbau von biologischer Reinigung und Ozonung) konnte eine erhebliche Verminderung erreicht werden. Seit der Entdeckung sind die Konzentrationen rückläufig und liegen nun zumindest zeitweise unterhalb des ERM-Zielwertes von  $0,1 \mu\text{g/L}$  (Bild 1.29).



**Bild 1.29:** Pyrazol-Konzentrationen an der Messstelle Düsseldorf (2016 – 2021)

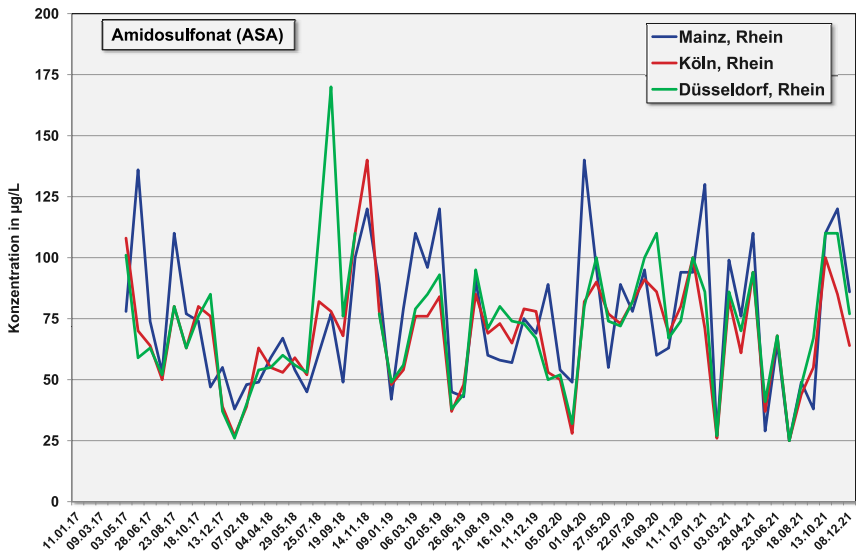


**Bild 1.30:** Trifluoracetat-Konzentrationen im Rhein an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2017 – 2021)

Für die Wasserversorger grundsätzlich besorgniserregend sind die sogenannten PM-Stoffe (P – persistent; M – mobil), weil diese tendenziell schwieriger im Zuge der Trinkwasseraufbereitung entfernbar sind.

**Trifluoracetat (TFA)** wurde im August 2016 erstmals im Neckar in Konzentrationen bis 100 µg/L nachgewiesen. Nach Maßnahmen des verursachenden Industriebetriebs bei Bad Wimpfen auf Intervention der Wasserwerke und Behörden sind die TFA-Konzentrationen rückläufig (Bild 1.30). An den ARW-Messstellen schwanken die gemessenen Werte im Mittel um den ERM-Zielwert von 1 µg/L, die Maximalwerte wenig darüber.

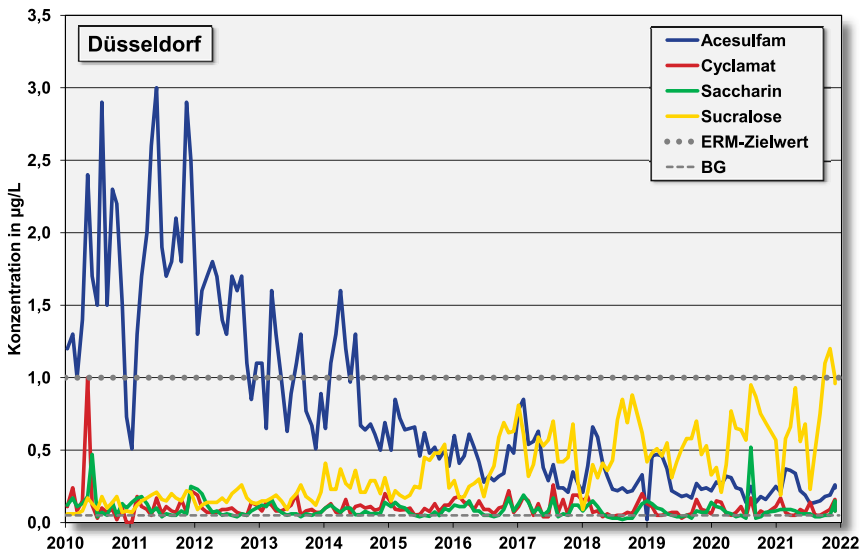
Bei **Amidosulfonat (ASA)** handelt es sich um einen weitverbreiteten Stoff, der z. B. in Entkalkern enthalten ist, damit eine weite Verbreitung in Haushalten hat und über das kommunale Abwasser in die Gewässer eingetragen wird. Weiter wird ASA in der Industrie als Säure oder in Reinigern eingesetzt. ASA ist hoch wasserlöslich, persistent und mobil, weshalb Belastungen bei mittleren Konzentrationen um 75 µg/L kritisch zu betrachten sind (Bild 1.31). Die Befunde liegen trotz ihrer Höhe noch deutlich unterhalb des vom Umweltbundesamt 2017 festgelegten ASA-Leitwertes von 2 mg/L in Trinkwasser.



**Bild 1.31:** Amidosulfonat-Konzentrationen im Rhein an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (Mai 2017 – 2021)

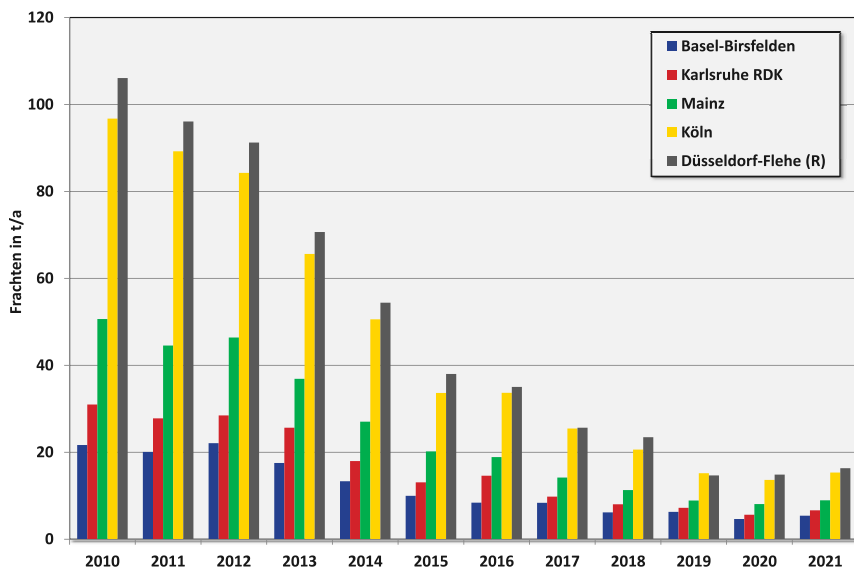
## • Lebensmittelzusatzstoffe

Die vier gemessenen künstlichen Süßstoffe sind als Lebensmittelzusatzstoffe gut untersucht und stellen für den Menschen kein Risiko dar, weshalb sie mit einem ERM-Zielwert von 1 µg/L belegt sind. Wie die Konzentrationsverläufe von **Acesulfam**, **Cyclamat**, **Saccharin** und **Sucralose** an der Messstelle Düsseldorf für die Jahre 2010 bis 2021 (Bild 1.32) zeigen, werden diese Anforderungen bei zwei der Stoffe dauerhaft und bei Acesulfam seit 2015 durchgängig eingehalten.



**Bild 1.32:** Konzentrationen von Süßstoffen im Rhein bei Düsseldorf (2010 – 2021)

Die Konzentrationen von Acesulfam sind weiter rückläufig und liegen im Bereich unter 0,5 µg/L (Bild 1.32). Bei Sucralose zeigte sich seit etwa 2013 ein leicht steigender Trend und 2021 wurde bei Düsseldorf erstmals der ERM-Zielwert von 1,0 µg/L überschritten. Sucralose wird in Kläranlagen nicht abgebaut. Derzeit ist kein Rückschluss auf die weitere Entwicklung möglich. Die ebenfalls häufig verwendeten Süßstoffe Cyclamat und Saccharin hingegen werden in den Kläranlagen fast vollständig abgebaut und sind deshalb nur auf einem vergleichsweise niedrigen Konzentrationsniveau nachweisbar.



**Bild 1.33:** Frachten von Acesulfam im Rhein (2010–2021)

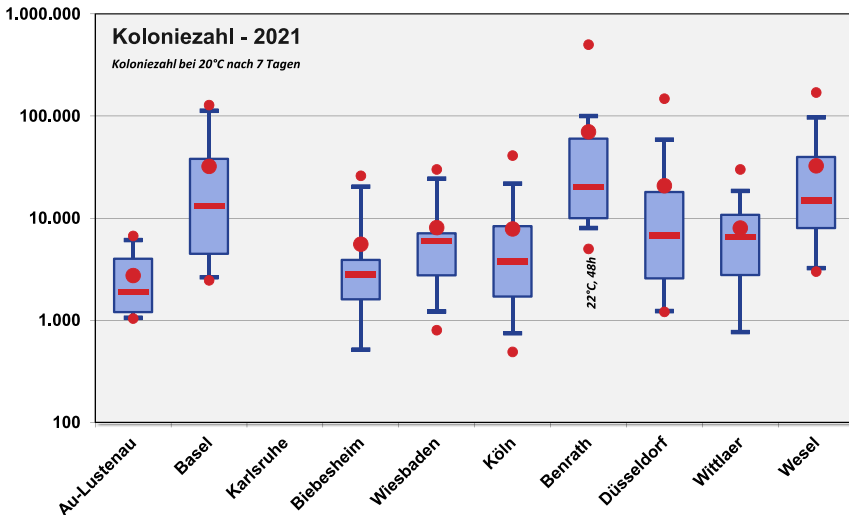
Der Rückgang der Acesulfam-Frachten in Bild 1.33 wird u. a. auf eine Adaption der Mikroorganismen in biologischen Reinigungsstufen und damit einen zunehmenden mikrobiellen Abbau in den Kläranlagen zurückgeführt. Dieser Rückgang hat sich mittlerweile verlangsamt, scheint jedoch noch weiter anzuhalten. Wurden vor einem Jahrzehnt noch Frachten um 100 t/a am Niederrhein nachgewiesen, so liegen diese seit 3 Jahren am gesamten Rhein deutlich unter 20 t/a.

## 1.6 Mikrobiologische Untersuchungen

Mikrobiologische **Parameter Koloniezahl, coliforme Bakterien, E. coli** und **Enterokokken** stellen den Grundumfang der seit vielen Jahren erfolgten ARW-Untersuchungen dar. An einzelnen Messstellen werden zusätzlich **somatische Coliphagen, Clostridium perfringens** und weitere Größen bestimmt (für Befunde siehe Anhang).

Die Messergebnisse der mikrobiologisch-hygienischen Parameter sind von Abfluss, Niederschlagsereignissen, Jahreszeit und Lage der Probenahmestelle abhängig. Oberhalb gelegene Nebengewässer und Kläranlagen oder andere

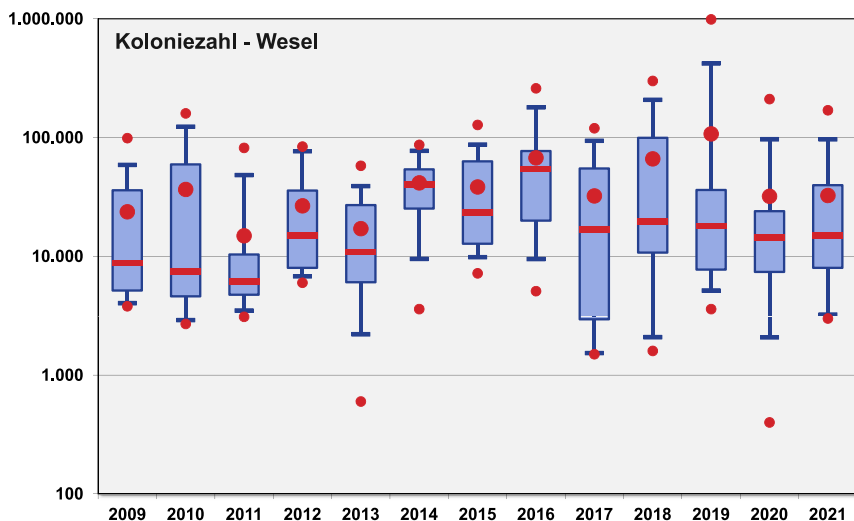
Einleitungen können die Ergebnisse lokal stark beeinflussen. Dies ist bei der Betrachtung der Ergebnisse zu beachten und es zeigen sich meist recht große Schwankungen in den Messserien. Für die Messstelle Karlsruhe lagen noch keine Daten vor.



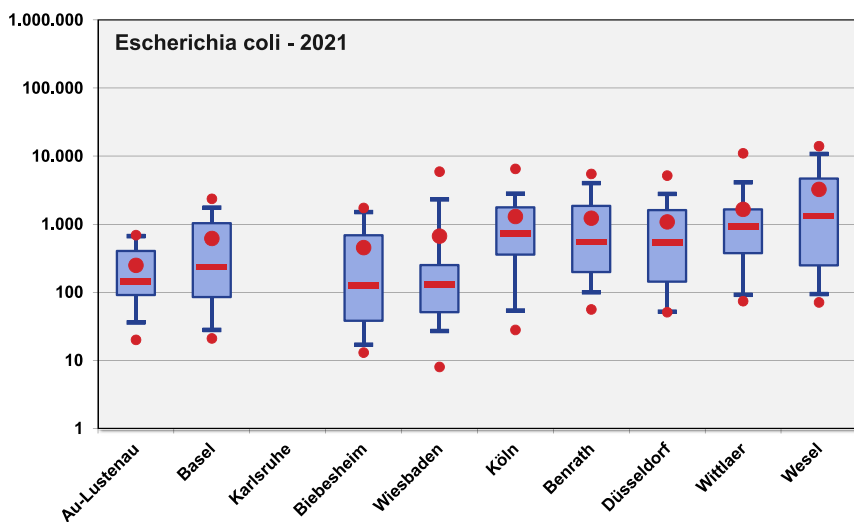
**Bild 1.34:** Koloniezahlen im Rheinlängsprofil (2021)

In Bild 1.34 sind die **Koloniezahlen** entlang des Rheins für das Jahr 2021 dargestellt. Auffällig ist, dass die Boxplots für Basel und Wesel deutlich höher liegen als bei den restlichen Messstellen. Die Abweichung für Benrath ist auf die angewandte Bestimmungsmethode zurückzuführen. Eine aussagekräftige Interpretation einzelner Untersuchungsjahre ist kaum möglich. Lediglich eine schwach zunehmende Tendenz mit der Rheinrecke lässt sich vermuten.

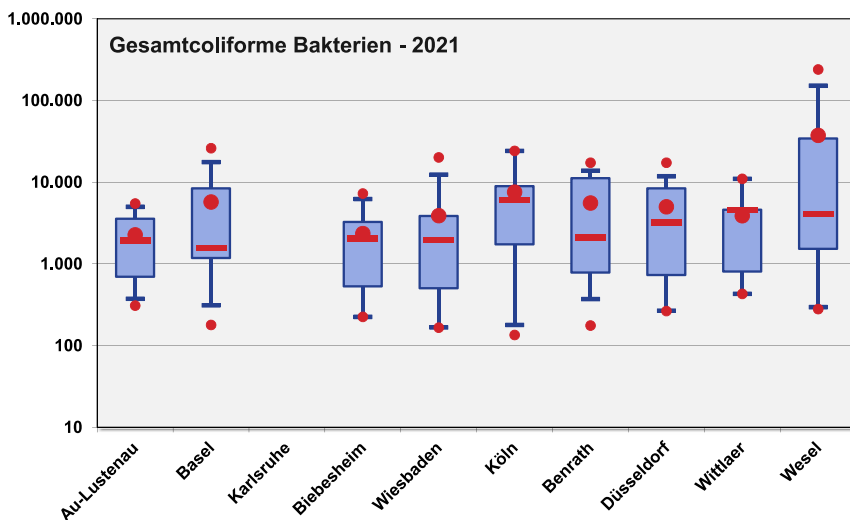
In Bild 1.35 ist die langjährige Entwicklung der Koloniezahlen für den Rhein bei Wesel dargestellt. Die Untersuchungsjahre weisen recht unterschiedliche Spannweiten auf und zeigen keine eindeutige Tendenz. Ein Zusammenhang mit z. B. den Verhältnissen der Wasserführung (nasse Jahre / trockene Jahre) lässt sich hieraus nicht ableiten.



**Bild 1.35:** Entwicklung der Koloniezahlen im Rhein bei Wesel (2009 – 2021)



**Bild 1.36:** Escherichia coli im Längsprofil des Rheins (2021)



**Bild 1.37:** Gesamtcoliforme Bakterien im Längsprofil des Rheins (2021)

Für die mikrobiologischen Kenngrößen **Escheria coli** (Bild 1.36) und **Gesamtcoliforme Bakterien** (Bild 1.37) sieht das Längsprofil im Rhein anders und wesentlich gleichmäßiger als bei den Koloniezahlen aus. Ein eindeutiger Trend entlang des Rheins ist nicht ableitbar. Ab Köln stromabwärts liegen die festgestellten Maximalwerte für *Escheria coli* tendenziell etwas höher als oberhalb. Die Messungen der Gesamtcoliformen Bakterien zeigen an der Messstelle Wesel auffällig höhere Werte bei größerer Schwankungsbreite und jedoch vergleichbarem Mittelwert als an den anderen Messstellen.